

# Untersuchungen von Metall-Isolator-Übergängen mit Oberflächenwellen

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades der  
mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Universität Augsburg  
vorgelegt von

**Andreas Ludwig Hörner**

aus Gaimersheim



Lehrstuhl für Experimentalphysik I  
Institut für Physik  
Universität Augsburg  
Dezember 2005

Erster Gutachter:	Prof. Dr. Achim Wixforth
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Siegfried Horn
Tag der Einreichung:	22.12.2005
Tag der mündlichen Prüfung:	10.02.2006

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Beschreibung</b>	<b>5</b>
2.1	Oberflächenwellen . . . . .	5
2.1.1	Wellen im Festkörper und an Oberflächen . . . . .	6
2.1.2	Anregung und Detektion von Oberflächenwellen . . . . .	9
2.1.3	Einfluss eines Dünnschichtsystems auf Oberflächenwellen . . . . .	12
2.1.4	Einfluss von Oberflächenwellen auf Dünnschichtsysteme . . . . .	17
2.2	Das System $LaCaMnO_3$ . . . . .	24
2.2.1	Strukturelle Eigenschaften . . . . .	25
2.2.2	Elektrische Eigenschaften . . . . .	26
2.2.3	Theoretisches Konzept des Phasenübergangs . . . . .	27
2.3	Das System $V_2O_3$ . . . . .	28
2.3.1	Strukturelle Eigenschaften . . . . .	29
2.3.2	Elektrische Eigenschaften . . . . .	29
2.3.3	Phasendiagramm . . . . .	31
<b>3</b>	<b>Präparation und Messaufbau</b>	<b>33</b>
3.1	Probenpräparation . . . . .	33
3.1.1	Maskenherstellung . . . . .	34
3.1.2	Schichtwachstum . . . . .	35
3.1.3	Strukturierung der Proben . . . . .	37
3.1.4	Abschließende Behandlung der Proben . . . . .	38
3.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	40
3.2.1	Kryostat und Probenstäbe . . . . .	40
3.2.2	Hochfrequenzmessplatz . . . . .	42
3.3	Messwerterfassung und Datenaufzeichnung . . . . .	45
<b>4</b>	<b><math>LiNbO_3</math>-Charakterisierung</b>	<b>47</b>
4.1	Temperaturabhängige Schallgeschwindigkeit . . . . .	47
4.2	Temperaturänderungen durch Oberflächenwellen . . . . .	49

<b>5</b>	<b>Messungen an <math>LaCaMnO_3</math></b>	<b>53</b>
5.1	Strukturelle Untersuchungen . . . . .	53
5.2	Widerstands- und Dämpfungsmessungen . . . . .	56
5.3	Akustoelektrischer Effekt . . . . .	60
5.4	Ortsaufgelöste Messungen . . . . .	68
<b>6</b>	<b>Messungen an <math>V_2O_3</math></b>	<b>73</b>
6.1	Strukturelle Untersuchungen . . . . .	73
6.2	DC-Widerstand und Oberflächenwellen . . . . .	77
6.2.1	DC-Widerstandsmessungen . . . . .	78
6.2.2	Dämpfungsmessungen . . . . .	80
6.2.3	Laufzeit von Oberflächenwellen . . . . .	84
6.2.4	Hysteresemessungen . . . . .	89
6.3	Einfluss von Oberflächenwellen auf $V_2O_3$ . . . . .	95
6.3.1	Elektrischer Einfluss - Akustoelektrischer Effekt . . . . .	95
6.3.2	Mechanische und thermische Einflüsse . . . . .	97
6.4	Zusammenfassung . . . . .	104
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>109</b>

# Kapitel 1

## Einleitung und Motivation

Schwingungen und Wellen begleiten die Entwicklung des Menschen seit Anfang an. Besonders beeindruckend waren und sind dabei wohl die zerstörerischen Kräfte, die von Erdbeben- und Wasserwellen ausgehen. Als besonders stark erweisen sich bei einem Erdbeben dabei die sogenannten Oberflächenwellen (OFW), deren erste theoretische Beschreibung 1885 von Lord Rayleigh [Rayleigh85] erfolgte. Es zeigt sich, dass bei der Ausbreitung dieser Wellen an der Grenzfläche eines festen Körpers zu Gas oder Flüssigkeiten durch die geringen rücktreibenden Kräfte große Amplituden möglich sind. Eine Methode zur einfachen Erzeugung und Detektion von Oberflächenwellen auf piezoelektrischen Einkristallen bzw. Einkristallschichten wurde 1965 von White und Voltmer [White65] vorgestellt. Die von ihnen beschriebenen Interdigital Transducer (IDT) ermöglichen es, auf piezoelektrischen Substraten elektrische Hochfrequenzsignale in Oberflächenwellen umzuwandeln und umgekehrt. Damit ist eine einfache Möglichkeit gegeben, Oberflächenwellen auch in praktischen Anwendungen zu benutzen.

Das erste Anwendungsgebiet von Oberflächenwellen-Bauteilen war die Verwendung als Hochfrequenzfilter. Der Einsatz z.B. in Handys oder Fernsehgeräten ist bis heute auch weiterhin eines der wichtigsten Gebiete. Die hohe Nachfrage in diesem Bereich brachte große Fortschritte in den Fertigungstechniken und immer bessere theoretische Beschreibungen mit sich. Es zeigte sich, dass kleinste Änderungen an der Substratoberfläche zum Teil großen Einfluss auf die Oberflächenwellen ausüben können. Durch das theoretische Verständnis der dabei ablaufenden Prozesse waren diese Bauteile auch prädestiniert für eine Anwendung als verschiedenste Arten von Sensoren.

Oberflächenwellen auf piezoelektrischen Substraten können durch Veränderungen der elektrischen und mechanischen Eigenschaften an der Substratoberfläche beeinflusst werden. Zur Detektion wird der Einfluss auf die Geschwindigkeit und die Amplitude der Welle genutzt. Die Anwendungen erstrecken sich von Gassensoren (z.B. [Wagner02]) oder Drucksensoren (z.B. [Scheer96]) über Messmethoden zur Untersuchung leitfähiger Schichten (z.B. [Wixforth87]) hin zu optischen Detektoren (z.B. [Streibl00]). Die Möglichkeit funkabfragbarer Sensoren (z.B. [Reindl93]) rundet dieses Gebiet ab.

Auch der umgekehrte Fall, die Beeinflussung der elektrischen und mechanischen Eigenschaften einer Schicht an der Substratoberfläche durch Oberflächenwellen auf piezoelektrischen Substraten, ist möglich. Genannt sei hier der Transport von Flüssigkeiten (z.B. [Strobl05]), der Ladungstransport in leitfähigen Schichten (z.B. [Rotter99]) und der Einfluss auf die Lumineszenz optisch-aktiver Halbleiter (z.B. [Kutschera03]).

Die im Bereich der Sensorik erworbenen Kenntnisse über Oberflächenwellen, welche die Auflösung kleinster Effekte ermöglichen, und die Möglichkeit zur Beeinflussung von Dünnschichtsystemen auf dem Substrat können erfolgsversprechende Anwendungen im Bereich der Materialforschung ermöglichen. Gerade an strukturellen und elektrischen Phasenübergängen ist die Deutung der auftretenden Phänomene mit den Ergebnissen herkömmlicher Messmethoden oft nicht vollständig möglich. Eine Ergänzung durch Untersuchungen mit Oberflächenwellen und die gezielte Beeinflussung der Materialien über die Eigenschaften von Oberflächenwellen können hier Erkenntnisse für ein besseres Verständnis bringen.

Ein wesentlicher Schritt zur Oberflächensensorik ist üblicherweise die Herstellung entsprechender Sensorschichten auf dem Substrat, welche eine Umwandlung des zu messenden Effekts in die von der Oberflächenwelle detektierbaren elektrischen oder mechanischen Signale übernehmen. Über vergleichende Messungen mit anderen Methoden kann die Praktikabilität verschiedener Schichten getestet und eine Auswahl getroffen werden. Auch Funktionstests und Kalibrierungsmessungen können so vorgenommen werden. Sollen die Eigenschaften der Dünnschichtsysteme selbst das Ziel der Untersuchung sein, ist zunächst die Herstellung der Schichten zu optimieren. Untersuchungen mit bekannten Messmethoden dienen dem Nachweis, dass das System die gewünschten Eigenschaften besitzt. Als Beispielsysteme wurden in der vorliegenden Arbeit  $LaCaMnO_3$  und  $V_2O_3$  gewählt. Beide zeigen einen Metall-Isolator-Übergang (MIT - metall-insulator-transition) bei Temperaturänderungen, zudem kann durch mechanische Beeinflussung über den äußeren Druck die Übergangstemperatur beeinflusst werden.

Das System  $LaCaMnO_3$  wird bereits seit mehr als 50 Jahren wissenschaftlich untersucht, es besitzt ebenso wie das piezoelektrische  $LiNbO_3$  Perowskitstruktur. Neben den elektrischen Eigenschaften ändern sich mit der Temperatur auch die magnetischen Eigenschaften, über äußeren Druck kann die Übergangstemperatur erhöht werden. Großes wissenschaftliches Interesse an  $LaCaMnO_3$  entstand durch die Entdeckung des kolossalen Magnetowiderstands (CMR - Colossal Magneto Resistance), der Abnahme des Widerstands bei gleichzeitiger Erhöhung der Übergangstemperatur in hohen Magnetfeldern. Bereits 2001 wurden erste Messungen von Ilisavskii et. al. [Ilisavskii01] an  $LaCaMnO_3$ -Dünnschichtsystemen mit Oberflächenwellen vorgestellt, dabei konnten Anomalien im Ladungstransport festgestellt werden.

Am Übergangsmetalloxid  $V_2O_3$  wurde bereits vor über 50 Jahren der Metall-Isolator-Übergang entdeckt. Auch hier ändern sich bei der Übergangstemperatur die elektri-

schen und magnetischen Eigenschaften, gleichzeitig kommt es zu strukturellen Änderungen. Äußerer Druck erniedrigt die Übergangstemperatur und kann sogar zur vollständigen Unterdrückung des isolierenden Bereichs führen. Erste Untersuchungen mit Oberflächenwellen an  $V_2O_3$ -Einkristallen wurden von Boborykina [Boborykina95] vorgestellt, die Proben wurden dabei auf das Substrat aufgepresst. Eine neue Methode zur Abscheidung dünner  $V_2O_3$ -Filme, die anders als  $V_2O_3$ -Einkristalle durch die strukturellen Änderungen am Phasenübergang beim Abkühlen nicht zerstört werden, ermöglicht nun erste Untersuchungen der Materialkonstanten über einen weiten Temperaturbereich.

Die Arbeit gliedert sich in folgende Bereiche:

- Die theoretischen Grundlagen von Oberflächenwellen, sowie Wechselwirkungsmechanismen von Oberflächenwellen mit Dünnschichtsystemen auf piezoelektrischen Substraten werden in Kapitel 2 vorgestellt. Es folgt ein kurzer Abriss über die Eigenschaften der verwendeten Schichtsysteme.
- Die Probenpräparation und der experimentelle Aufbau wird in Kapitel 3 beschrieben.
- Auf die Änderungen der Eigenschaften des Substratmaterials durch den Einfluss der Messparameter wird in Kapitel 4 eingegangen.
- Die Ergebnisse an Dünnschichtsystemen aus  $LaCaMnO_3$  werden in Kapitel 5 behandelt.
- Die Messungen an Filmen aus  $V_2O_3$  werden in Kapitel 6 vorgestellt.
- In Kapitel 7 werden die Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst und es wird ein kurzer Ausblick gegeben.





# Kapitel 2

## Theoretische Beschreibung

Zunächst sollen einige wesentliche Eigenschaften von Oberflächenwellen und den untersuchten Dünnschichtsystemen aufgezeigt werden. Für zusätzliche Informationen wird im Text jeweils auf weiterführende Literatur verwiesen.

### 2.1 Oberflächenwellen

Neben den grundlegenden Eigenschaften von Wellen im Substrat und an dessen Oberflächen sollen hier vor allem die Wechselwirkungen von Wellen mit Dünnschichtsystemen an der Substratoberfläche betrachtet werden.

Beim Vergleich von Oberflächenwellen (OFW) mit Volumenwellen zeigt sich, dass an den Grenzflächen des Materials die rücktreibenden Kräfte wesentlich geringer sind. Wellen an der Oberfläche werden damit weniger gedämpft und die Amplituden sind stärker als die von Wellen im Körper. Dementsprechend beeinflussen Änderungen an der Grenzfläche, z.B. eine zusätzlich aufgebrachte Schicht, das Verhalten der Oberflächenwelle sehr stark. Bei den in der Praxis verwendeten Bauteilen zur Erzeugung von Oberflächenwellen mit Hilfe des piezoelektrischen Effekts dringen das elektrische und das mechanische Feld in den zusätzlich aufgebrachten Film ein. Damit werden dessen elektrische und mechanische Eigenschaften beeinflusst. Umgekehrt gibt es auch durch die Eigenschaften des aufgebrachten Systems Einflüsse auf die Oberflächenwelle selbst.

Betrachtet man Oberflächenwellen mit den hier untersuchten Frequenzen im Bereich von 50 MHz bis zu 1 GHz, so ergeben sich typische Wellenlängen im Bereich von einigen Mikrometern. Da die Gitterkonstanten von  $LiNbO_3$  nur wenige Ångström betragen, kann das Zusammenspiel des Kristalls mit der Oberflächenwelle vereinfacht werden; es genügt eine makroskopische Betrachtung.

### 2.1.1 Wellen im Festkörper und an Oberflächen

Die genaue Beschreibung der Theorie von Wellen im Festkörper, auch unter besonderer Beachtung eines Piezoelektrikums, ist in vielen Arbeiten nachzulesen (z.B. [Datta86], [Oliner73]). Im folgenden soll deshalb ein Überblick über die für die Experimente wichtigen Formeln und Eigenschaften dargestellt werden.

#### Wellen im Volumen

Die Beschreibung der Kräfte im Material erfolgt durch infinitesimale Volumenelemente, die auf ihre benachbarten Elemente Kräfte ausüben, welche über den Spannungstensor  $T_{ij}$  ausgedrückt werden. Ein Index des Tensors beschreibt dabei die Richtung der Kraft im Kristall, der andere Index beschreibt die Flächennormale des Volumenelements, auf welches die Kraft wirkt. Die Einträge  $T_{ij,i=j}$  entsprechen Zug- und Druckkräften, die Einträge  $T_{ij,i \neq j}$  stehen für Scherkräfte. Über eine Taylorentwicklung können die mechanischen Bewegungsgleichungen hergeleitet werden:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} \quad (2.1)$$

Dabei ist  $\rho$  die Dichte des Materials,  $x_i$  definiert die Richtung im Koordinatensystem und  $u_i$  die Auslenkungen der Volumenelemente. Die Veränderungen am Volumenelement werden durch den Deformationstensor  $S_{kl}$  beschrieben:

$$S_{kl} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right) \quad (2.2)$$

Die elastischen Konstanten, zusammengefasst im Elastizitätsmodul  $c_{ijkl}$ , verbinden die beiden Tensoren über das Hook'sche Gesetz:

$$T_{ij} = c_{ijkl} \cdot S_{kl} \quad (2.3)$$

Im piezoelektrischen Material kommt es zur Kopplung von mechanischen und elektrischen Kräften, so dass man in Gleichung 2.3 noch einen weiteren Term einfügen muss. Es ergeben sich die Konstitutivgleichungen:

$$T_{ij} = c_{ijkl} S_{kl} - p_{kij} E_k \quad \text{und} \quad D_i = p_{ijk} S_{jk} + \epsilon_{ij} E_j \quad (2.4)$$

Hier stellt  $E_j$  die elektrische Feldstärke,  $D_i$  die dielektrische Verschiebung,  $p_{kij}$  den piezoelektrischen Tensor und  $\epsilon_{ij}$  den dielektrischen Tensor dar. Durch Symmetrieüberlegungen der Kristallstruktur können die einzelnen Beiträge bereits stark vereinfacht werden.

Über die Verknüpfung der Konstitutivgleichungen (2.4), des Deformationstensors (2.2), der Bewegungsgleichungen (2.1) und der Maxwell-Gleichung erhält man drei Wellengleichungen für die mechanische Auslenkung und eine für das elektrische Potential  $\varphi$ :

$$\rho \frac{\partial^2 u_j}{\partial t^2} - c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_i \partial x_l} - p_{kij} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_k} = 0 \quad (2.5)$$

$$p_{ikl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_i \partial x_l} - \epsilon_{ik} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_k} = 0 \quad (2.6)$$

Beschränkt man sich auf eine ebene longitudinale Welle und eliminiert das elektrische Potential, so erhält man eine eindimensionale Wellengleichung:

$$\left( c_{zz} + \frac{p_{zz}^2}{\epsilon} \right) \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} = \rho \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} \quad (2.7)$$

Im Kopplungskoeffizienten  $K^2$  werden die Abweichungen der Gleichung vom Fall eines Materials ohne piezoelektrische Eigenschaften zusammengefasst:

$$c_{zz}(1 + K^2) \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} = \rho \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} \quad K^2 = \frac{p_{zz}^2}{\epsilon c_{zz}} \quad (2.8)$$

Über die Lösung dieser Wellengleichung ergibt sich die Schallgeschwindigkeit im Körper aus den Materialparametern:

$$v = \sqrt{\frac{c_{zz}(1 + K^2)}{\rho}} \quad (2.9)$$

Die zusätzliche rücktreibende Kraft durch die Piezoelektrizität führt zu einer Erhöhung der Schallgeschwindigkeit bzw. zu einer „Versteifung“ des Materials. Nähert man Gleichung 2.9 für kleine Werte von  $K^2$ , so erhält man über die Annahme einer „ungestörten Geschwindigkeit“  $v_{un}$  für ein Material mit identischen Eigenschaften jedoch ohne Piezoelektrizität eine Definition von  $K^2$  über die Geschwindigkeitsdifferenz:

$$K^2 = 2 \frac{v - v_{un}}{v} \quad (2.10)$$

In Tabelle 2.1 sind die wichtigsten Kristalleigenschaften von  $LiNbO_3$  dargestellt.

## Wellen an Oberflächen

Im Vergleich zum Volumenkörper unterscheidet sich eine Oberfläche bei rein geometrischer Betrachtung durch eine ausgezeichnete Richtung senkrecht zu dieser Oberfläche. In Abbildung 2.1 ist die Achsdefinition für alle weiteren theoretischen Betrachtungen zu sehen. Die y-Achse steht senkrecht zur Substratoberfläche (xz-Ebene), die z-Achse ist die Ausbreitungsrichtung der Welle, die x-Achse liegt in Richtung der Wellenfronten. Diese Definition wurde übernommen von YZ-cut  $LiNbO_3$ -Substraten, soll jedoch, soweit nicht anders vermerkt, für alle Substrate unabhängig von den Kristallachsen gelten. Die eingezeichneten Strukturen dienen zunächst nur zur Unterscheidung der beiden Richtungen in der Ebene der Oberfläche.

Eigenschaften von $LiNbO_3$	
Kristallstruktur	Trigonal, 3m
Dichte	4,648(5) g/cm <sup>3</sup>
Gitterkonstanten	a = 5,15052 Å
	b = 13,86496 Å
Elastische Konstanten $c_{ij}$ [10 <sup>10</sup> Nm <sup>-1</sup> ]	$\begin{pmatrix} 20,3 & 5,3 & 7,5 & 0,9 & . & . \\ 5,3 & 20,3 & 7,5 & -0,9 & . & . \\ 7,5 & 7,5 & 24,5 & . & . & . \\ 0,9 & -0,9 & . & 6,0 & . & . \\ . & . & . & . & 6,0 & 0,9 \\ . & . & . & . & 0,9 & 7,5 \end{pmatrix}$
Piezoelektrische Konstanten $p_{ij}$ [Cm <sup>-2</sup> ]	$\begin{pmatrix} . & . & . & . & 3,7 & -2,5 \\ -2,5 & 2,5 & 3,7 & . & . & . \\ 0,2 & 0,2 & 1,3 & . & . & . \end{pmatrix}$
Dielektrische Konstanten $\epsilon_{ij}$ [ $\epsilon_0$ ]	$\begin{pmatrix} 84,0 & . & . \\ . & 84,0 & . \\ . & . & 84,0 \end{pmatrix}$

Tabelle 2.1: Material- und Kristallparameter von  $LiNbO_3$  ([Rotter99] und [Wong89])

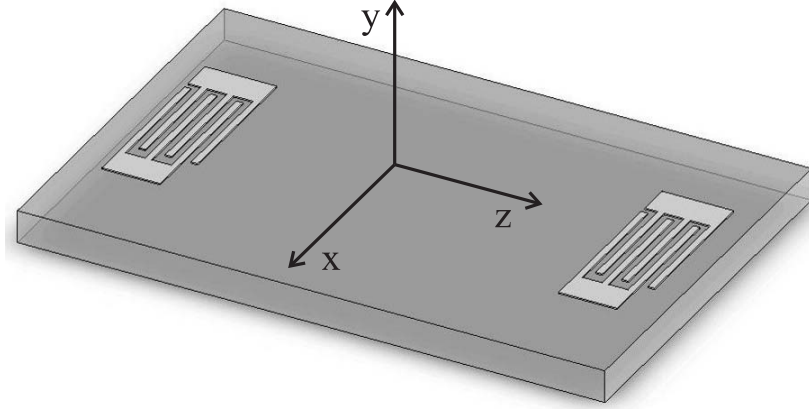


Abbildung 2.1: Definition der Koordinaten auf dem OFW-Chip entsprechend der Richtungen bei YZ-cut- $LiNbO_3$ , y-Achse senkrecht zur Oberfläche, z-Achse als Ausbreitungsrichtung der Welle.

Um von Volumenwellen zu Oberflächenwellen zu gelangen, müssen an der freien Oberfläche Randbedingungen erfüllt werden. Alle Kraftkomponenten senkrecht zur Oberfläche müssen verschwinden, ebenso das elektrische Feld senkrecht zur Oberfläche für  $y \rightarrow \pm\infty$ . Die Wellengleichungen sind mit diesen Randbedingungen nur noch numerisch zu lösen, die elektromechanische Kopplungskonstante  $K^2$  kann nicht mehr auf Materialparameter zurückgeführt werden.  $K^2$  wird nun, analog zu dem bei Volumenwellen berechneten Ergebnis in Gleichung 2.10, über den Geschwindigkeitsunterschied von Oberflächenwellen auf freien ( $v_{oc}$  - open circuit) und kurzgeschlossenen ( $v_{sc}$  - short circuit) Substratoberflächen definiert:

$$K^2 = 2 \frac{v_{oc} - v_{sc}}{v_{oc}} \quad (2.11)$$

Die beiden wichtigsten Vertreter von Oberflächenwellen sind Rayleigh- und Love-Wellen. Rayleighwellen zeichnen sich durch eine elliptische Teilchenbewegung in der yz-Ebene aus, bei Love-Wellen ist dazu noch eine zusätzliche Scherbewegung überlagert. Auf den in den Experimenten verwendeten Substraten breiten sich die Oberflächenwellen als Rayleighwellen aus. In Abbildung 2.2 ist die Verzerrung des Kristallgitters durch eine Rayleighwelle dargestellt, die Amplituden sind stark vergrößert um die Auslenkungen zu verdeutlichen.

### 2.1.2 Anregung und Detektion von Oberflächenwellen

Die bereits beschriebene Kopplung von mechanischen und elektrischen Kräften im Piezoelektrikum kann in der Praxis als sehr einfache und effektive Methode zur Erzeugung von Oberflächenwellen genutzt werden und wurde erstmals 1965 von White und Volt-

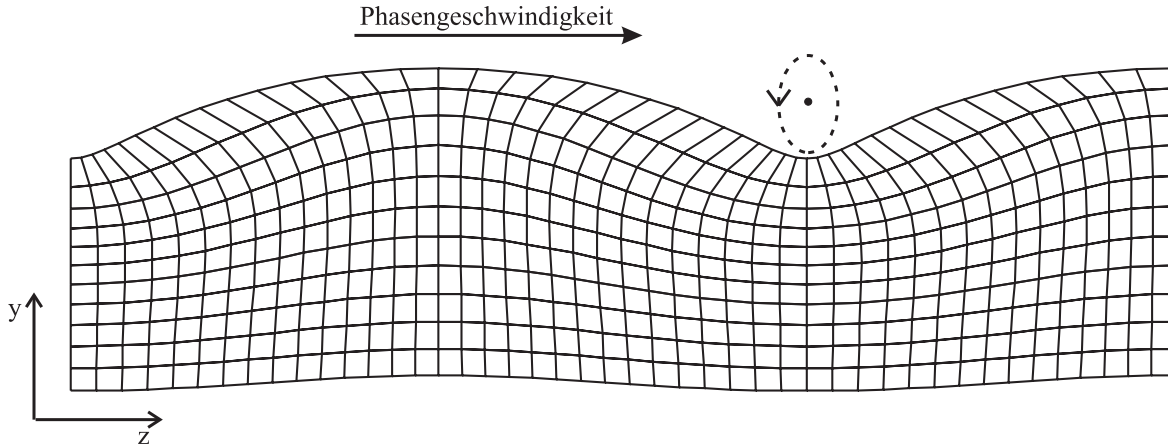


Abbildung 2.2: Gitterverzerrungen durch eine Rayleighwelle mit stark vergrößerten Auslenkungen (nach [Matthews77]).

mer [White65] vorgestellt. Auf das piezoelektrische Substrat wird dazu eine periodische Struktur metallisierter Finger aufgebracht, die wechselweise mit zwei unterschiedlichen Kontaktflächen verbunden sind (siehe Abbildung 2.3). Diese Struktur wird als Interdigital Transducer (IDT) bezeichnet.

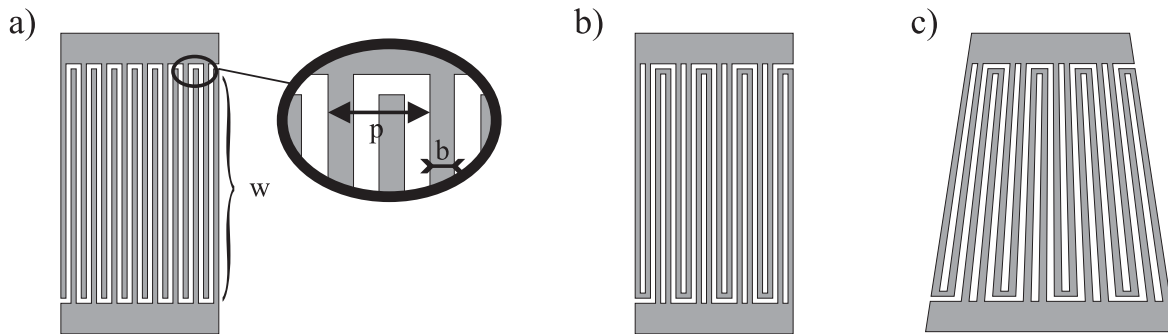


Abbildung 2.3: Prinzipieller Aufbau a) eines Normalfinger (Split-1) IDTs, b) eines Split-2 IDTs und c) eines getaperten IDTs.

Wird an die beiden Kontaktflächen eine Spannung angelegt, so kommt es durch den umgekehrten piezoelektrischen Effekt zur Deformation des Substrats. Bei hochfrequenten Wechselfeldern ergibt sich damit eine periodische Deformation, die sich auf dem Substrat als Welle senkrecht zu den Fingern und mit der Schallgeschwindigkeit  $v$  ausbreitet. Durch passende Wahl der Anregungsfrequenz  $f$  können die Ausgangssignale der unterschiedlichen Finger konstruktiv überlagert werden:

$$\frac{v}{(2n+1)f} = p \quad n = 0, 1, \dots \quad (2.12)$$

Dabei ist  $p$  die Periode der Fingeranordnung, im einfachsten Fall also die 4-fache Fingerbreite  $b$ . Bei  $n = 0$  entspricht die Wellenlänge  $\lambda$  der Periode  $p$ . Neben der Grundfrequenz ( $n = 0$ ) ist auch die Anregung höher harmonischer Frequenzen möglich. Dies sind hier die ungeradzahlgigen Vielfachen der Grundfrequenz. Die Detektion von Oberflächenwellen erfolgt analog zur Erzeugung über den piezoelektrischen Effekt, die mechanischen Deformationen durch die Oberflächenwelle werden in einem zweiten IDT wieder in elektrische Hochfrequenzsignale zurückverwandelt. Dieser Aufbau aus zwei IDTs wird im Allgemeinen als Delay-Line bezeichnet.

Da durch die Geometrie der IDTs keine Richtung ausgezeichnet ist, erfolgt die Abstrahlung der Oberflächenwellen in beide Richtungen. Damit kommt es neben den bei Hochfrequenzexperimenten üblichen Problemen wie elektrischem Übersprechen auch zu weiteren Störsignalen, wie Signale von den an den Kanten des Substrats reflektierten Wellen. An den Kanten der IDT-Finger selbst kommt es ebenfalls zu Reflexionen die, bedingt durch den Fingerabstand  $\lambda/2$ , in Hin- und Rückrichtung eine Phasenverschiebung von  $2\pi$  erfahren und damit konstruktiv interferieren. Dies kann zu erheblichen Verlusten in der Transmission führen. Besonders zeitlich kurze Pulse werden somit stark verbreitert. Zur Verbesserung dieser Eigenschaften dient der Split-2- oder Split-4-IDT, bei dem jeweils zwei oder vier Finger mit gleichem Potential aufeinander folgen (siehe Abbildung 2.3 b). Damit ergibt sich für den Fingerabstand ein Wert von  $\lambda/4$  oder  $\lambda/8$ , so dass Reflexionen an den Fingerkanten destruktiv ausgelöscht werden. Als weiterer Effekt zeigt sich, dass die 3-, 5- und 7-fachen Frequenzen der Grundfrequenz ebenfalls noch mit sehr geringen Dämpfungswerten betrieben werden können.

Eine weitere interessante Geometrie stellt der sogenannte „getaperte IDT“ dar, bei dem die Finger fächerförmig angeordnet sind (siehe Abbildung 2.3 c)). Durch die in x-Richtung variierenden Fingerabstände ergibt sich ein breites Frequenzspektrum, wobei Gleichung 2.12 für die verschiedenen Frequenzen jeweils nur an einem Ort in x-Richtung des IDTs erfüllt ist. Jeder Anregungsfrequenz kann somit eine bestimmte Bahn auf der Laufstrecke zugewiesen werden, es gilt:

$$f(x) = f_{min} + (f_{max} - f_{min}) \cdot \frac{x}{w} \quad (2.13)$$

Dabei ist  $w$  die Breite des Transducers,  $f_{max}$  bzw.  $f_{min}$  sind die Resonanzfrequenzen an der schmalsten bzw. breitesten Stelle des IDT. Getaperte IDTs stellen damit ein hervorragendes Werkzeug für orts aufgelöste Messungen dar. Dabei ist zu beachten, dass mit Erhöhung des Verjüngungsfaktors neben der Einschränkung des Schallpfades auch die Intensität der Oberflächenwellen stark abnimmt (siehe z.B. [Müller04]).

Die Ausbreitung von Oberflächenwellen erfolgt mit Schallgeschwindigkeit. Für  $LiNbO_3$  ergeben sich, wie in Tabelle 2.2 dargestellt, Werte zwischen  $v = 3000$  m/s bis  $4000$  m/s. Mit typischen Probenabmessungen in der Größenordnung von einigen Millimetern erhält man damit Laufzeiten der Welle von einigen Mikrosekunden. Wie in Kapitel 3.2

Eigenschaften der Kristallschnitte zur Erzeugung von Rayleighwellen auf $LiNbO_3$		
	YZ-cut	128°-rot
Flächennormale	y-Achse	128° bezüglich der y-Achse, gedreht um die x-Achse
Ausbreitungsrichtung	z-Achse	x-Achse
Schallgeschwindigkeit $v$	3488 m/s	3980 m/s
Kopplungskoeffizient $K^2$	0,046	0,056

Tabelle 2.2: Eigenschaften der beiden für die Erzeugung von Rayleighwellen geeigneten Kristallschnitte [Rotter99]

beschrieben wird, ergibt sich damit eine gute Möglichkeit Messsignale von weiteren parasitären Effekten zu trennen.

### 2.1.3 Einfluss eines Dünnschichtsystems auf Oberflächenwellen

Wird auf die Oberfläche, an der sich eine Oberflächenwelle bewegt, eine weitere Schicht aufgebracht, so kommt es in Abhängigkeit von deren Eigenschaften zu einigen weiteren Effekten. Dabei soll die Dicke  $d$  der aufgetragenen Schicht geringer sein als deren Wellenlänge  $\lambda$  (siehe Abbildung 2.4).

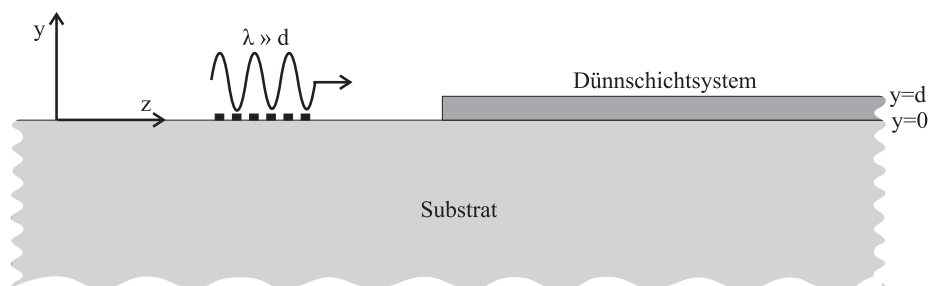


Abbildung 2.4: Geometrie der Wellenausbreitung auf einem Substrat mit aufgetragenem Dünnschichtsystem.

### Beeinflussung des elektrischen Feldes

Wird durch das zusätzliche System die Leitfähigkeit an der Substratoberfläche geändert, so werden die piezoelektrischen Felder im  $LiNbO_3$  beeinflusst und die Ausbreitung der Oberflächenwelle wird gestört. Die Modulation der Ladungsträgerdichte führt zu



Drift- und Diffusionsströmen, welche unter Beachtung von Poisson-, Kontinuitäts- und Konstitutivgleichungen zu veränderten elastischen Konstanten führen. Daraus können im diffusionsfreien Fall ohne ein äußeres elektrisches Feld Gleichungen für die Dämpfung der Welle und deren Geschwindigkeit abgeleitet werden. Eine erste Beschreibung dieses Phänomens erfolgte 1970 von Ingebrigtsen [Ingebrigtsen70]. Auf eine detaillierte Herleitung wird hier bewusst verzichtet, eine ausführliche Formulierung ist z.B. bei [Rotter99] zu finden. Es ergibt sich:

$$\Gamma = \frac{K^2}{2} k \frac{\sigma_{\square}/\sigma_m}{1 + (\sigma_{\square}/\sigma_m)^2} \quad (2.14)$$

$$\frac{\Delta v}{v_{oc}} = \frac{v - v_{sc}}{v_{oc}} = \frac{K^2}{2} \frac{1}{1 + (\sigma_{\square}/\sigma_m)^2} \quad (2.15)$$

Dabei ist  $k = 2\pi/\lambda$  der Wellenvektor,  $\sigma_{\square}$  die Flächenleitfähigkeit an der Oberfläche,  $\sigma_m = v(\epsilon_0 + \epsilon_s)$  stellt die kritische Leitfähigkeit dar, definiert als Feldimpedanz mit der Schallgeschwindigkeit des Substrats und einer angepassten Dielektrizitätskonstanten  $(\epsilon_0 + \epsilon_s)$ , bei der die Dämpfung ihren Maximalwert erreicht. Die Dämpfung  $\Gamma$  ist über die Abnahme der Intensität in Schallausbreitungsrichtung  $z$  definiert:  $I(z) = I_0 e^{-\Gamma z}$ . In Abbildung 2.5 werden Dämpfung und Geschwindigkeit der Welle in Abhängigkeit von der Flächenleitfähigkeit  $\sigma_{\square}$ , normiert auf die kritische Leitfähigkeit  $\sigma_m$ , in normierten Einheiten dargestellt.

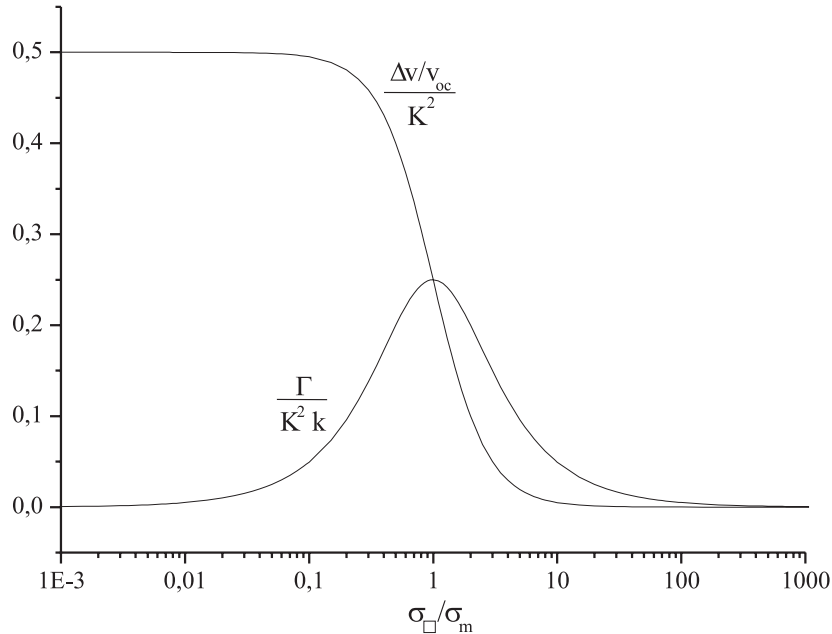


Abbildung 2.5: Dämpfung und Geschwindigkeit einer Oberflächenwelle in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit an der Grenzschicht nach den Gleichungen 2.14 und 2.15.

Betrachtet man Dämpfung und Schallgeschwindigkeit in Abbildung 2.5, so erkennt man drei wesentliche Bereiche:

- $\sigma_{\square} \ll \sigma_m$ : Die Beweglichkeit der Ladungsträger im Dünnschichtsystem ist sehr klein, eine Beeinflussung durch das elektrische Feld der Welle findet nicht statt. Die Welle wird nicht gedämpft und die Schallgeschwindigkeit entspricht der einer freien piezoelektrischen Oberfläche.
- $\sigma_{\square} \approx \sigma_m$ : Liegt die Oberflächenleitfähigkeit in der Größenordnung von  $\sigma_m$ , so ist der Energieübertrag der Oberflächenwelle an das Schichtsystem maximal, entsprechend zeigt sich in der Dämpfung ein Maximum. Die Geschwindigkeit der Oberflächenwelle nimmt in diesem Bereich stark ab, da durch die zunehmende Leitfähigkeit an der Oberfläche die rücktreibenden piezoelektrischen Kräfte des Substrats geringer werden.
- $\sigma_{\square} \gg \sigma_m$ : Die Beweglichkeit der Ladungsträger ist sehr groß, eine Umordnung mit dem elektrischen Feld der Oberflächenwelle ist möglich. Auf die Ladungsträger wird keine Energie übertragen, es erfolgt keine Dämpfung der Welle. Das elektrische Feld an der Oberfläche wird kurzgeschlossen und es gibt dort keine piezoelektrischen rücktreibenden Kräfte mehr. Die Schallgeschwindigkeit ist damit erniedrigt und nimmt den Wert für ein Material mit gleichen Eigenschaften, jedoch ohne Piezoelektrizität an.

### Beeinflussung der mechanischen Welle

Neben den elektrischen Eigenschaften an der Oberfläche haben auch mechanische Änderungen im Dünnschichtsystem Auswirkungen auf die Oberflächenwellen. Änderungen der elastischen Konstanten im Schichtsystem führen zu geänderten rücktreibenden Kräften an der Oberfläche, die bisherige Annahme einer mechanisch freien Oberfläche ist damit hinfällig. Eine Beschreibung des geänderten mechanischen Systems ist z.B. bei [Matthews77] oder [Oliner73] zu finden.

Allgemein soll das Dünnschichtsystem in engen Kontakt mit der Substratoberfläche  $y = 0$  sein, das heißt sowohl der Spannungstensor  $T_{ij}$  als auch die Auslenkungen an der Grenzfläche sind kontinuierlich. Weiterhin ist auch die Kontinuität der elektrischen Randbedingungen an der Grenzfläche gefordert. Da beim Dünnschichtsystem neben der Grenzfläche zum Substrat auch die offene Grenzfläche weniger als eine Wellenlänge entfernt ist, müssen auch dort die mechanischen und elektrischen Randbedingungen erfüllt sein, so dass sich insgesamt 12 Wellengleichungen mit 12 Randbedingungen ergeben.

Die Beschränkung auf den einfachen Fall einer gleichmäßigen Störung durch ein nicht-piezoelektrisches und homogenes Material mit einer einheitlichen Dicke  $d$  führt wieder-

um zu Love- und Rayleighwellen. Die Betrachtung wird nochmals eingeschränkt auf Rayleighwellen, deren Anregung in den benutzten Substraten möglich ist. Hier können zwei wesentliche Fälle unterschieden werden: die Scherwellengeschwindigkeit im Dünnschichtsystem  $^s v_t$  ist wesentlich kleiner bzw. wesentlicher größer als die im Substrat  $v_t$ . Im ersten Fall kann der Einfluss der Schicht als „aufweichen“, im zweiten Fall als „versteifen“ des Substrats betrachtet werden. Problemfälle im Bereich ähnlicher Geschwindigkeiten werden hier außer Acht gelassen.

Durch die Einführung der Schichtdicke  $d$  ergibt sich eine weitere charakteristische Länge im System, so dass bei weiteren Betrachtungen das Verhältnis zwischen Wellenlänge und Schichtdicke  $d/\lambda$  eine wichtige Rolle spielt. Bei einer versteifenden Schicht nimmt die Geschwindigkeit der Welle mit  $d/\lambda$  zu und strebt gegen den Wert des Dünnschichtsystems. Als oberen Grenzwert erhält man die Scherwellengeschwindigkeit im Substrat, höhere Geschwindigkeiten sind aufgrund der Kopplung zwischen der erzeugten Rayleighwelle und von Volumenwellen nicht möglich. Im Fall einer „aufweichenden“ Schicht nähert sich die Geschwindigkeit mit steigenden Werten von  $d/\lambda$  an die Scherwellengeschwindigkeit im Film an, wodurch man eine Rayleigh-Welle an der Oberfläche des Dünnschichtsystems erhält. Zudem sind hier auch höhere Moden von Rayleighwellen möglich. Der Grenzfall  $d/\lambda \rightarrow 0$  ergibt jeweils die Geschwindigkeit der freien Substratoberfläche. Die Geschwindigkeit einer Oberflächenwelle in Abhängigkeit von  $d/\lambda$  für „aufweichende“ und „versteifende“ Filme ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

Zur Berechnung der Geschwindigkeitsänderung durch ein Dünnschichtsystem kann man zunächst für die Auslenkung  $u$  durch die Oberflächenwelle die Abhängigkeit von Ort und Zeit definieren. Dabei können Änderungen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung als unabhängig von der  $z$ -Richtung angenommen werden, man fasst diesen Teil im Wert  $u_0(x, y)$  zusammen:

$$u(x, y, z, t) = u_0(x, y) \cdot e^{-i(kz - 2\pi ft)} \quad (2.16)$$

Störungen bei der Ausbreitung der Welle kommen durch einen geänderten Wellenvektor  $k$  zustande. Nach [Matthews77] können die Änderungen des Wellenvektors durch einen veränderten Verspannungstensor  $T_{ij,j=z}$  und die ungestörte Auslenkung an der Substratoberfläche ausgedrückt werden:

$$k' - k = \frac{2\pi f}{4P} T' u_0 \quad (2.17)$$

$P$  ist hier der Energiefluss der Welle. Über eine Potenzreihenentwicklung der Auslenkung kann mit der Wellengleichung 2.5 und Gleichung 2.3 der durch die Schicht beeinflusste Verspannungstensor  $T'$  bestimmt werden [Matthews77]. Neben der Frequenz der Welle gehen hier nur die Dichte  $\rho$  und die Elastizitätskonstanten  $c_{ij}$  des Dünnschichtsystems, sowie dessen Dicke  $d$  ein. Man erhält für die Geschwindigkeitsänderung  $\Delta v$  durch ein dünnes isotropes Material:

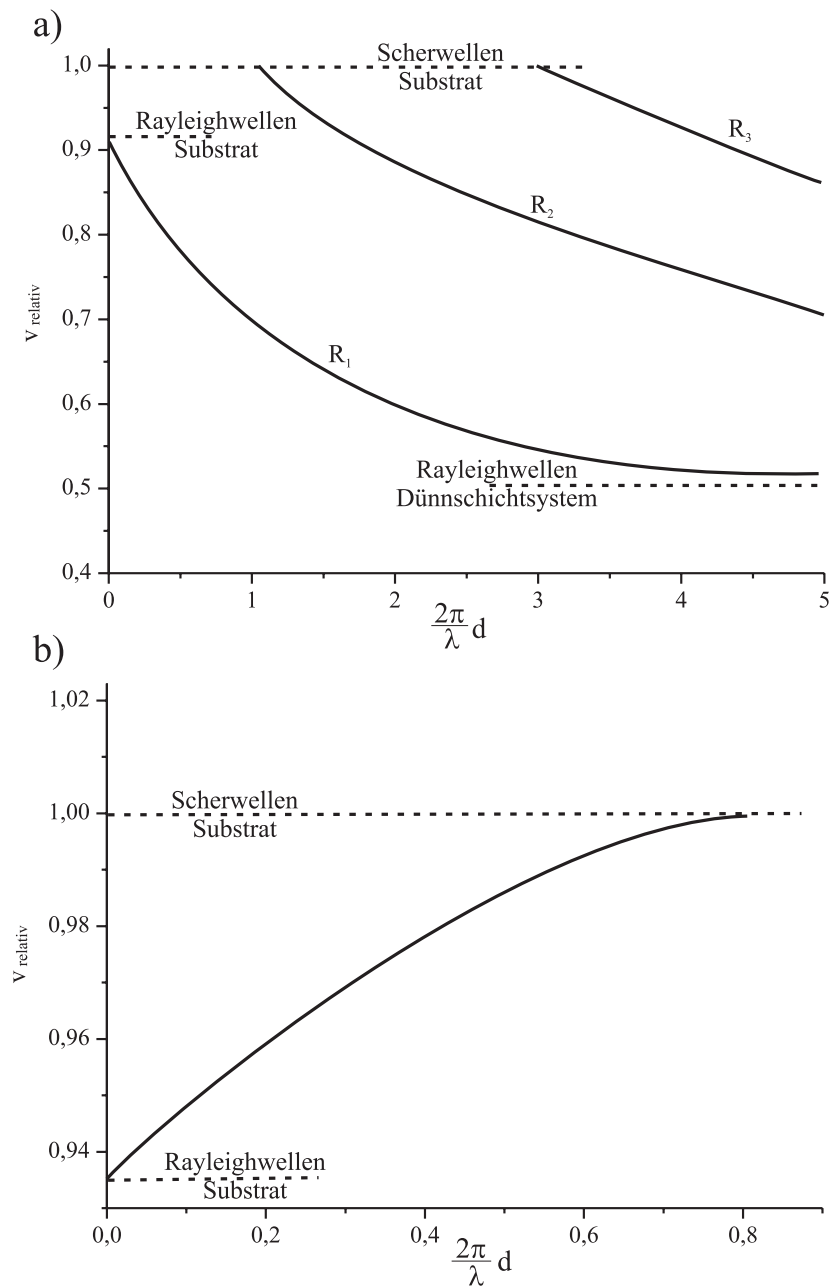


Abbildung 2.6: Dispersionskurven für Rayleighwellen: a) 10  $\mu\text{m}$ -ZnO-Dünnschichtsystem auf Silizium-Substrat, das Substrat wird durch die Schicht „aufgeweicht“; b) Silizium-Dünnschichtsystem auf ZnO-Substrat, das Substrat wird durch die Schicht „versteift“;  $v_{\text{relativ}}$  ist die Geschwindigkeit relativ zur Scherwellengeschwindigkeit im Substrat (nach [Oliner73]).

$$\begin{aligned} \frac{\Delta v}{v} &= \frac{v' - v}{v} = \frac{k' - k}{k} = \\ &= \frac{2\pi f}{4P} \frac{2\pi d}{\lambda} \left[ \left( \frac{c_{11}^2 - c_{12}^2}{c_{11}} - \rho v^2 \right) |\bar{u}_z(0)|^2 + (c_{44} - \rho v^2) |\bar{u}_x(0)|^2 - \rho v^2 |\bar{u}_y(0)|^2 \right] \end{aligned} \quad (2.18)$$

Bei einer ebenen Rayleighwelle wie auf YZ-cut  $LiNbO_3$  ist keine Auslenkung in x-Richtung vorhanden und es können die Literaturwerte  $2\pi f |\bar{u}_z|^2 / P = 3,16 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3/\text{J}$ ,  $2\pi f |\bar{u}_y|^2 / P = 6,86 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3/\text{J}$  und  $v = 3488 \text{ m/s}$  eingesetzt werden. Damit kann man Gleichung 2.18 vereinfachen zu:

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{d}{\lambda} \left[ 4,96 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}} \cdot \frac{c_{11}^2 - c_{12}^2}{c_{11}} - 1,91 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{N}} \cdot \rho \right] \quad (2.19)$$

Durch die Beziehungen  $c_{11} = v_l^2/\rho$  und  $c_{44} = v_t^2/\rho$  und die im isotropen Festkörper geltende Gleichung  $2c_{44} = c_{11} - c_{12}$  können die elastischen Konstanten und die longitudinalen und transversalen Geschwindigkeiten  $v_l$  bzw.  $v_t$  von Volumenwellen verknüpft werden. Damit kann Gleichung 2.19 auch geschrieben werden als:

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{d\rho}{\lambda} \left[ 19,84 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}} \cdot v_t^2 \left( 1 - \frac{v_t^2}{v_l^2} \right) - 1,91 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^4}{\text{Ns}^2} \right] \quad (2.20)$$

In Gleichung 2.20 erkennt man zunächst die lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeitsänderung vom Massenbelag pro Flächeneinheit  $\rho d$ , bei gleichzeitiger Abhängigkeit von  $1/\lambda$ . Die anfangs betrachteten Grenzfälle, resultierend aus dem Vergleich der Größen für die Schallgeschwindigkeit in Substrat und Dünnschichtsystem, können bestätigt werden.

### 2.1.4 Einfluss von Oberflächenwellen auf Dünnschichtsysteme

Neben der Beeinflussung der Oberflächenwelle durch das Dünnschichtsystem gibt es in umgekehrter Richtung ebenso einen Einfluss der Oberflächenwelle auf das Dünnschichtsystem. Zu nennen wären hier z.B. die Auslenkung der Schicht, damit verbunden auch die Erzeugung von dynamischem Druck und Verspannungen in der Schicht, die Änderung der Energie der Bandlücke sowie die Erzeugung eines elektrischen Feldes in der Schicht. Dieser letzte Punkt, die elektrische Wechselwirkung mit dem Schichtsystem, wird auch als akustoelektrischer Effekt bezeichnet. Die dynamische Modulation der Bandlücken wirkt sich gerade bei optisch aktiven Halbleitern stark aus und kann dort u.a. zur Modulation von Lumineszenzeigenschaften führen [Rocke97].

In Abbildung 2.7 sind numerisch berechnete Werte der Amplitude der Oberflächenauslenkung, des piezoelektrischen Feldes, des hydrostatischen Drucks, der Gitterverzerrungen sowie der Bandlückenmodulation durch eine Oberflächenwelle auf (100)-GaAs

dargestellt. Bei engem Kontakt des Dünnschichtsystems mit der Oberfläche des Substrats werden diese Auslenkungen und Verzerrungen direkt auf die Schicht übertragen.

### Auslenkung des Dünnschichtsystems

Wie auch im umgekehrten Fall des Einflusses der Schicht auf die Welle soll für das Dünnschichtsystem zunächst der einfache Fall eines nicht-piezoelektrischen, isotropen Materials angenommen werden. Die Auslenkung der Volumenelemente in Abhängigkeit vom Abstand  $y$  zur Substratoberfläche kann bei Rayleighwellen beschrieben werden durch ([Mason70]):

$$u_y = kaC \left( e^{kay} - \frac{1}{\sqrt{ab}} e^{kby} \right) e^{ik(z-vt)} \quad (2.21)$$

$$u_z = C \left( e^{kay} - \frac{1}{\sqrt{ab}} e^{kby} \right) e^{ik(z-vt)} \quad (2.22)$$

Dabei werden die Werte  $a = \sqrt{1 - \left(\frac{v}{v_t}\right)^2}$  und  $b = \sqrt{1 - \left(\frac{v}{v_l}\right)^2}$  über die Geschwindigkeit  $v$  der Rayleighwelle, sowie den transversalen und longitudinalen Geschwindigkeiten  $v_t$  und  $v_l$  der Volumenwellen im isotropen Substrat ausgedrückt.  $a$  und  $b$  sind immer positive Größen,  $k = 2\pi/\lambda$  ist der Wellenvektor, die Variable  $C$  gibt die Auslenkung des Systems an. In Abbildung 2.8 a) ist die Auslenkung der Volumenelemente in Abhängigkeit von der Tiefe im Substrat nach den Gleichungen 2.21 und 2.22 dargestellt. Es zeigt sich eine starke Abnahme der Auslenkung mit der Eindringtiefe in das Substrat. Wird auf das Substrat eine weitere Schicht der Dicke  $d$  aufgebracht, so kommt es zu geänderten Werten der Auslenkung, deren Größe wiederum abhängig ist vom Verhältnis  $d/\lambda$  zwischen Schichtdicke und Wellenlänge. Für dünne Schichten  $d/\lambda \ll 1$  erhält man Werte für die Auslenkung der Volumenelemente, die charakteristisch für das Substratmaterial sind. Wird  $d/\lambda$  größer, ergeben sich Werte, die für eine Oberflächenwelle auf dem Schichtmaterial charakteristisch sind. In diesem Fall wird die Energie der Welle fast ausschließlich im Dünnschichtsystem transportiert [Oliner73]. Die Eindringtiefe in das Schichtsystem für verschiedene Schichtdicken bzw. Wellenlängen ist in Abbildung 2.8 b) dargestellt.

Bei den experimentell verwendeten Dünnschichtsystemen gilt immer, dass die Schichtdicke  $d$  viel kleiner als die Wellenlänge  $\lambda$  ist. Als typisches Verhältnis ergibt sich in den Experimenten ungefähr  $\lambda/d \approx 200$ . Damit ist die Variation der Auslenkung der Volumenelemente über die Schichtdicke annähernd Null zu setzen. Es genügt also die Auslenkung an der Oberfläche des Piezoelektrikums zu betrachten. Eine Methode zur Berechnung der Auslenkung findet sich bei [Datta86]. Dazu wird die Gesamtenergie der Welle über Spannung bzw. Potential und Strom ausgedrückt:

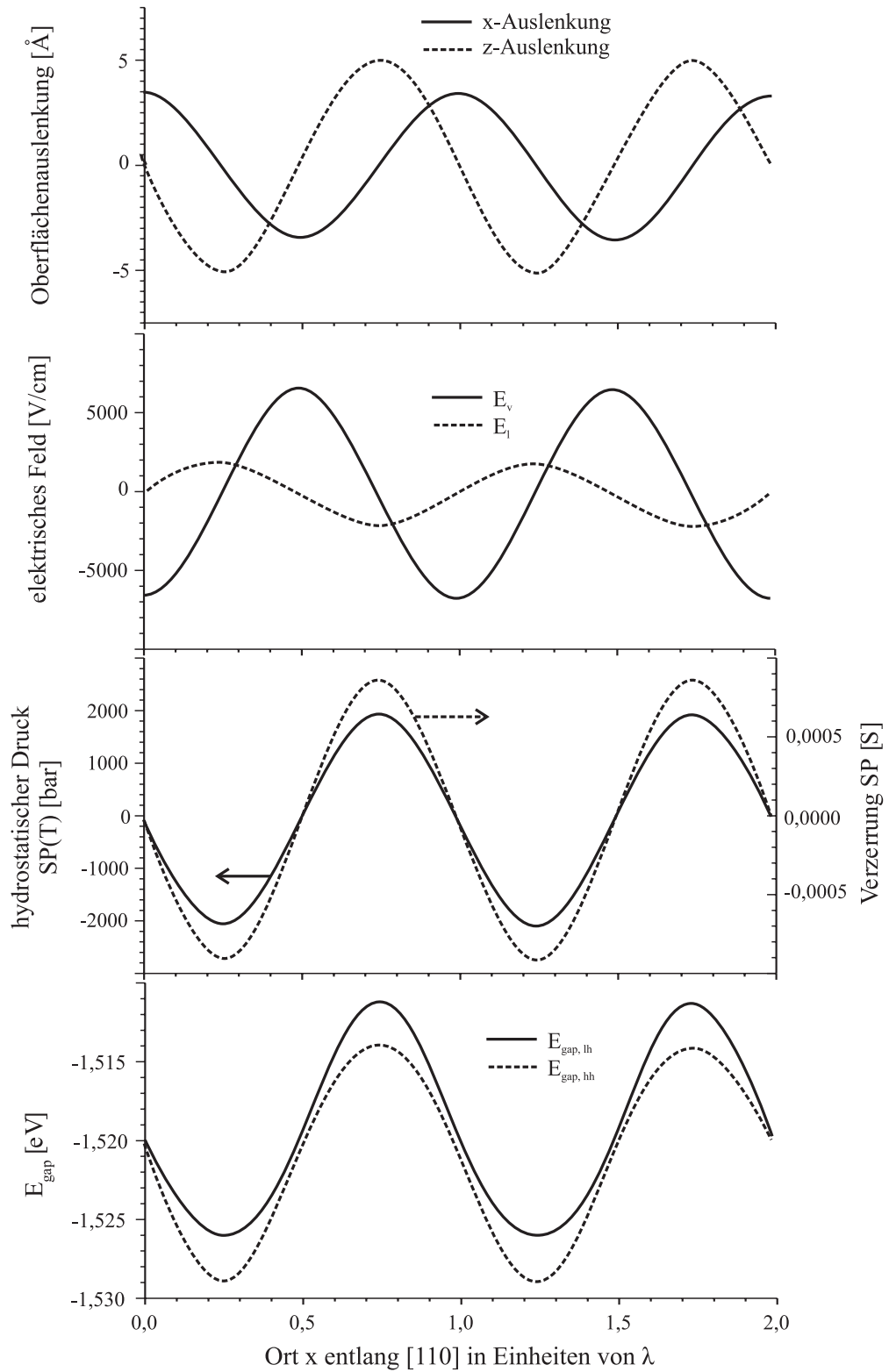


Abbildung 2.7: Oberflächenauslenkung, piezoelektrische Felder, hydrostatischer Druck, Gitterverzerrungen und Bandlückenmodulation durch eine Oberflächenwelle auf (100)-GaAs. Für die Rechnungen wurde  $f_{SAW} = 840$  MHz und  $P_{SAW} = 13$  dBm gesetzt (nach [Rocke97]).

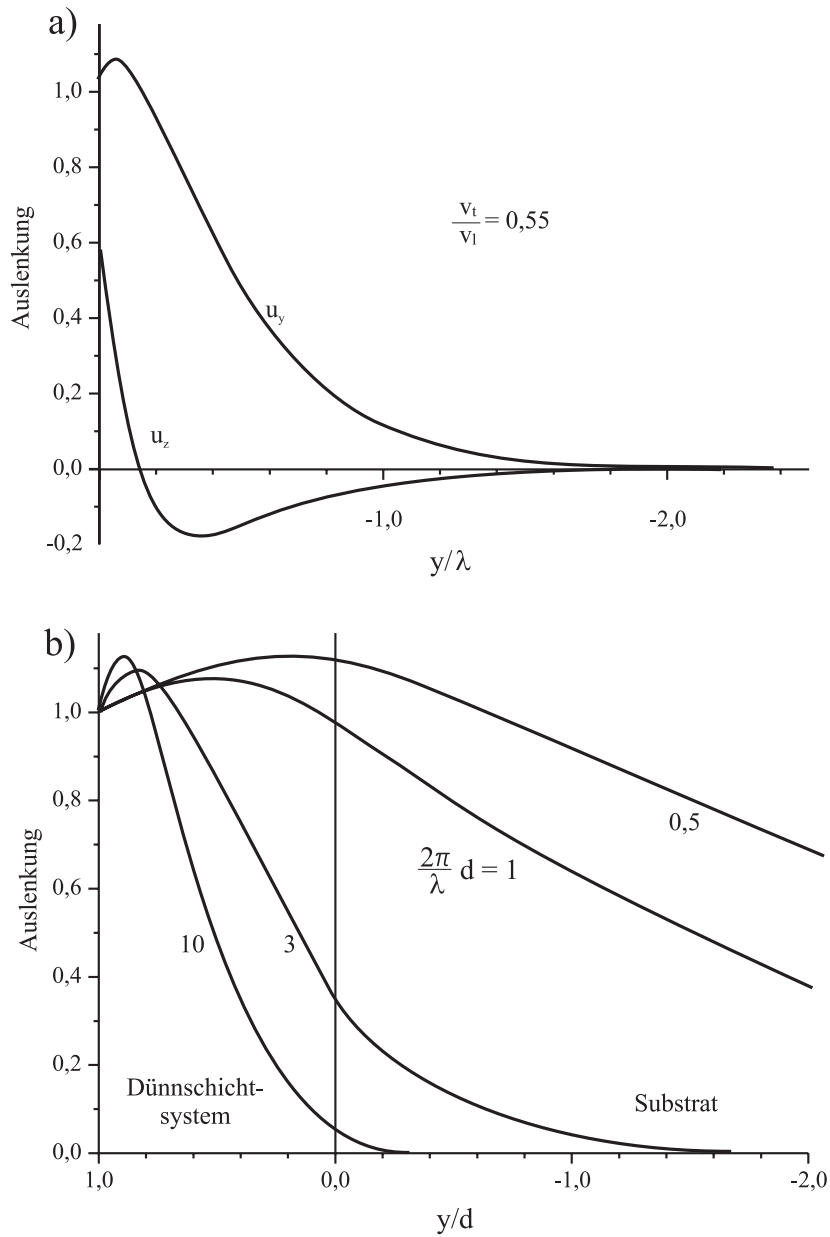


Abbildung 2.8: a) Auslenkung von y- und z-Komponente einer Rayleighwelle auf isotropen, nichtpiezoelektrischen Substrat in Abhängigkeit von der Tiefe im Substrat (nach [Mason70]); b) Auslenkung der z-Komponente einer Rayleighwelle mit zusätzlichem Dünnschichtsystem auf dem Substrat für verschiedene Werte von  $kd = 2\pi/\lambda \cdot d$  (nach [Oliner73]);



	128°-rot	YZ
$c_x$ [Å/V]	0,0	0,1
$c_y$ [Å/V]	1,8	2,0
$c_z$ [Å/V]	-1,2	1,8
$y_0$ [mS]	0,21	0,21

Tabelle 2.3: Konstanten zur Berechnung von Potential und Auslenkung an  $LiNbO_3$ -Oberflächen durch eine Oberflächenwelle [Datta86].

$$P = \frac{1}{2}VI = \frac{1}{2}\Phi I \quad (2.23)$$

Da der Strom mit den Größen der Oberflächenwelle physikalisch nicht verknüpft werden kann, erfolgt die Einführung einer Admittanz:

$$Y_0 = \frac{I}{V} = \frac{2P}{|\Phi|^2} \quad (2.24)$$

Zur Verknüpfung mit der Energie der Welle muss zudem die Definition einer relativen Admittanz  $y_0$  erfolgen, bei der die Breite des Schallpfads  $w$  und die Wellenlänge  $\lambda$  eingehen. Dabei gibt die lineare Abhängigkeit von  $w$  die Verteilung der Energie auf die Breite des Schallpfads wieder, die Abhängigkeit von  $1/\lambda$  die Abnahme der Eindringtiefe der Welle mit steigender Frequenz und damit die Konzentration der Energie an der Oberfläche:

$$Y_0 = y_0 \frac{w}{\lambda} \quad (2.25)$$

Mit tabellierten Werten von  $y_0$  für verschiedene Substrate kann das elektrische Potential einer Welle bestimmt werden. Über die in der Literatur zu findenden Konstanten  $c_y$  und  $c_z$  mit  $u_y = c_y\Phi$  und  $u_z = c_z\Phi$  (siehe Tabelle 2.3) kann der Zusammenhang zur maximalen Auslenkung der Volumenelemente an der Oberfläche hergestellt werden:

$$\Phi = \sqrt{2P \frac{\lambda}{wy_0}} \quad (2.26)$$

In Abbildung 2.9 sind Auslenkung und Potenzial in Abhängigkeit von der Leistung für 128°-rot  $LiNbO_3$  bei einer typischen Wellenlänge von  $\lambda = 48 \mu\text{m}$  dargestellt.

### Akustoelektrischer Effekt

Betrachtet man den bisher beschriebenen Einfluss der elektrischen Eigenschaften eines Dünnschichtsystems auf die Oberflächenwelle, so ist die große Dämpfung im Bereich der kritischen Leitfähigkeit besonders auffallend. Dieses Dämpfungsmaximum ist mit

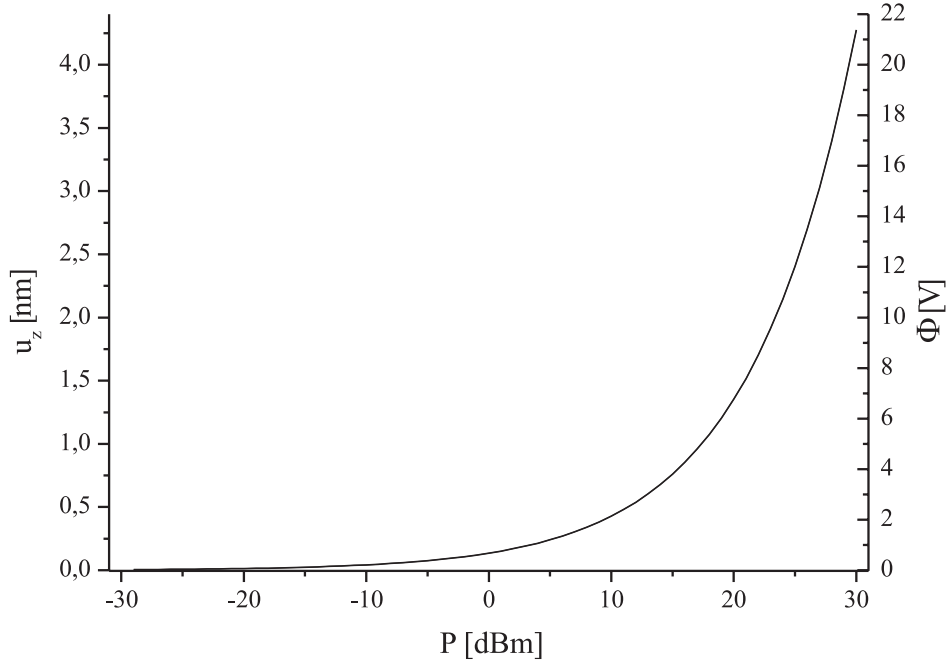


Abbildung 2.9: Auslenkung der Volumenelemente und elektrisches Potential an der Substratoberfläche, erzeugt durch eine Oberflächenwelle, in Abhängigkeit von deren Gesamtenergie für 128°-rot  $LiNbO_3$  bei einer Breite des Schallpfads von  $w = 1$  mm und einer Wellenlänge von  $\lambda = 48$   $\mu\text{m}$ .

einem großen Energieverlust der Welle verbunden. So ergibt sich mit Gleichung 2.14 bei der kritischen Leitfähigkeit  $\sigma_m$  und einer Wellenlänge von  $\lambda = 30$   $\mu\text{m}$  auf 128°-rot  $LiNbO_3$  eine Dämpfung von  $\Gamma_{max} = 3$  dB/mm. Dieser Energieübertrag in Höhe der halben eingestrahnten Leistung pro Millimeter auf das Dünnschichtsystem erfolgt u.a. auch an das Elektronensystem und ist damit auch mit einem Impulsübertrag auf das Elektronensystem verbunden. Dieser als „akustoelektrische Effekt“ bezeichnete Vorgang wurde bereits 1953 von Parmenter [Parmenter53] theoretisch vorhergesagt und erstmals 1957 von Weinreich bei Volumenwellen nachgewiesen [Weinreich57].

Der akustoelektrische Strom  $j_{ae}$  setzt sich aus verschiedenen Komponenten zusammen. Dies ist zum einen ein durch das elektrische Feld  $E_{SAW}$  der Oberflächenwelle hervorgerufener Anteil und andererseits einen Teil der durch das longitudinale akustoelektrische Feld  $E_l$  beschrieben werden kann. Weitere Beiträge können durch den Probenaufbau, insbesondere durch aufgebrachte Schichtsysteme verursacht werden. Diese zusätzlichen Felder werden zunächst als  $E_{Schicht}$  zusammengefasst. Es ergibt sich dann:

$$j_{ae} = e\mu\langle n(E_{SAW} + E_l + E_{Schicht}) \rangle \quad (2.27)$$

Hier ist  $e$  die Elektronenladung,  $\mu$  die Beweglichkeit der Ladungsträger und  $n$  ist Ladungsträgerzahl. Entsprechend der Messgeometrie kann die Gleichung noch weiter ver-

einfacht werden. Im Fall einer offenen Geometrie zur Messung der akustoelektrischen Spannung gilt  $j_{ae} = 0$ . Bei der Messung des akustoelektrischen Stroms  $j_{ae}$  im Fall einer kurzgeschlossenen Geometrie gilt  $E_l = 0$ . Man kann den akustoelektrischen Strom auch als das Integral über die Stromdichte  $J_i$  beschreiben:

$$j_{ae} = \frac{1}{\Theta} \int_0^\Theta \int_0^a J_i dy dt = \frac{1}{\Theta} \int_0^\Theta \int_0^a \sigma_{ij}(y, z, t) E_j(y, z, t) dy dt \quad (2.28)$$

Hier ist  $\Theta = 1/f$  und  $\sigma_{ij}$  die richtungsabhängige Leitfähigkeit. Der Beitrag des longitudinalen akustoelektrischen Feldes kann als  $e\mu\langle nE_l \rangle = \sigma E_l$  geschrieben werden. Da der Mittelwert des elektrischen Feldes der Oberflächenwelle verschwindet, kann man die Schallabsorption  $I\Gamma = \langle jE_{SAW} \rangle$  (mit der eingestrahnten Leistung  $I$ ) vereinfacht schreiben als  $I\Gamma = -ev\langle nE_{SAW} \rangle$ . Damit ergibt sich für den akustoelektrischen Strom die Gleichung:

$$j_{ae} = -\frac{\mu I\Gamma}{v} + \sigma E_l + e\mu\langle nE_{Schicht} \rangle \quad (2.29)$$

Für den Anteil am Strom der durch das Dünnschichtsystem hervorgerufen wird, sind dessen Materialeigenschaften ausschlaggebend. So wird z.B. bei [Rotter99] der Fall eines auf das Substrat aufgetragenen zweidimensionalen Elektronensystems beschrieben. Hierbei kann aufgrund der Energieerhaltung der zusätzliche Term  $e\mu\langle nE_{Schicht} \rangle = 0$  gesetzt werden.

Für den Fall einer druckabhängigen Leitfähigkeit im Dünnschichtsystem kann dieser zusätzliche Term von Null verschiedene Werte annehmen. Die erste Beobachtung dieses zusätzlichen Effekts und eine theoretische Deutung gelang Ilisavskii [Ilisavskii01]. Dabei wird die Leitfähigkeit des Films durch modulierte Verspannungen verändert, wobei man  $\Pi_{ijkl} = \partial \ln \sigma_{ij} / \partial S_{kl}$  als Tensor definiert. Es ergibt sich dann:

$$\sigma_{ij}(x, y, z, t) = \sigma_0 \Pi_{ijkl} S_{kl} \quad (2.30)$$

Mit Hinblick auf den späteren Messaufbau sollen nur Ströme in z-Richtung betrachtet werden, weswegen man sich in Gleichung 2.30 auf  $\sigma_{zz}$  beschränken kann. Durch die Annahme ebener Wellenfronten werden Verspannungen in x-Richtung ausgeschlossen. Durch Symmetriebetrachtungen kann zudem die Änderung der Leitfähigkeit durch Scherkräfte gleich Null gesetzt werden. Damit reduziert sich Gleichung 2.30 auf:

$$\sigma_{zz} = \sigma_0 (\Pi_{zzzz} S_{zz} + \Pi_{zzyy} S_{yy}) \quad (2.31)$$

Bei einer Filmdicke  $d$  die wesentlich geringer als die Wellenlänge ist, können Änderungen der Verspannung in y-Richtung im Dünnschichtsystem vernachlässigt werden. An der Substratoberfläche kann man die Komponente der Verspannung in z-Richtung in den Konstitutivgleichungen (2.4) mit dem elektrischen Feld und der dielektrischen Verschiebung verknüpfen. Auch hier wird die Kopplung von y- und z-Richtung aufgrund

des vernachlässigbar kleinen Einflusses außer Acht gelassen. Das Verhältnis  $\tau = c_{12}/c_{11}$ , mit  $c_{11}$  und  $c_{12}$  als Komponenten des elastischen Tensors des Schichtsystems, wird als grobe Abschätzung zur Bestimmung der Verspannung in y-Richtung verwendet, so dass  $S_{yy}(z, t) \approx -\tau S_{zz}(z, t)$  gelten soll. Setzt man diese Annahmen zusammen mit Gleichung 2.31 in Gleichung 2.28 ein, so ergibt sich für den druckabhängigen Teil des akustoelektrischen Stroms:

$$j_p = \frac{d\sigma_0}{p_{zz}\Theta} (\Pi_{zzzz} - \tau \Pi_{zzyy}) \int_0^\Theta (D_z - \epsilon_{zz} E_z) E_z dt \quad (2.32)$$

Vernachlässigt man die Modulation von  $D_z$  mit der Zeit, wie es im Frequenzbereich typischer Oberflächenwellen möglich ist, und ersetzt die elektrische Feldstärke mit Dämpfung und Intensität der Oberflächenwelle, so erhält man für den vom Dünnschichtsystem abhängigen Teil des akustoelektrischen Stroms:

$$j_p = -\Gamma I \frac{\epsilon_{zz}}{p_{zz}} (\Pi_{zzzz} - \tau \Pi_{zzyy}) \quad (2.33)$$

In Gleichung 2.33 erkennt man, wie auch beim normalen akustoelektrischen Effekt, eine lineare Abhängigkeit von Dämpfung und Intensität der Welle. Alle weiteren eingehenden Parameter hängen nur von Kristallkonstanten ab, die Richtung des akustoelektrischen Stroms ist unabhängig von der Richtung der Oberflächenwelle. Um einen messbaren Strom zu erzielen, muss in der Schicht eine für diesen Effekt ausgezeichnete Richtung vorhanden sein.

## 2.2 Das System $LaCaMnO_3$

Das undotierte  $LaMnO_3$  ist ein orthorombischer, antiferromagnetischer Isolator [Walter04]. Das wissenschaftliche Interesse an diesem Material begann 1950 mit der Entdeckung des Ferromagnetismus in gemischten Kristallen wie  $LaMnO_3 - CaMnO_3$  und dem Übergang zu metallischem Verhalten [Jonker50]. Einige weitere wichtige Schritte wie Strukturinformationen durch Neutronenstreuung [Wollan55]) und theoretische Erklärungen des Ferromagnetismus durch einen Effekt der „double exchange“ genannt wurde folgten.

Erneutes Interesse an diesem Materialsystem entstand nachdem 1970 entdeckt wurde, dass bei manchen Einkristallen mit ferromagnetischen und metallischen Eigenschaften in der Nähe der Curie-Temperatur  $T_C$  durch das Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes der elektrische Widerstand stark abnimmt. In Hinblick auf den bei ferromagnetisch-metallischen Multilayern auftretenden großen Magnetowiderstand (GMR - Giant Magneto Resistance), wurde der Effekt hier kolossaler Magnetowiderstand (CMR - Colossal Magneto Resistance) genannt.

### 2.2.1 Strukturelle Eigenschaften

Der antiferromagnetische Isolator  $LaMnO_3$  gehört zu der nach dem Mineral  $CaTiO_3$  benannten Gruppe der Perowskite mit der allgemeinen Summenformel  $ABO_3$ . Wie in Abbildung 2.10 dargestellt, befinden sich die A-Atome dabei auf den Ecken eines Würfels, die B-Atome in der Mitte des Würfels. Die Sauerstoffatome (O-Atome) liegen mittig auf den Flächen dieses Würfels.

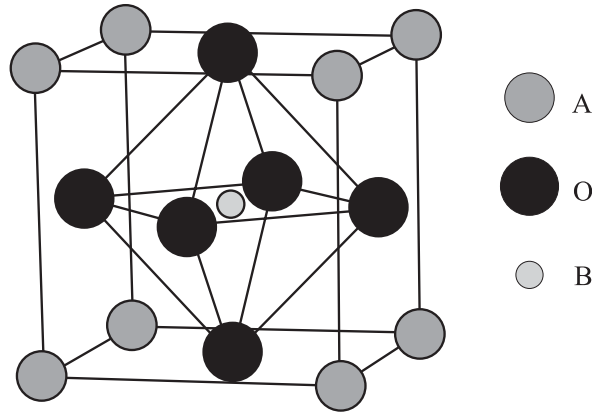


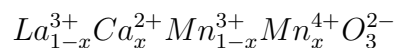
Abbildung 2.10: Anordnung der Atome in der Perowskitstruktur von  $LaMnO_3$  (nach [Walter04]).

Aus den geometrischen Bedingungen an diese Struktur findet man als Beziehung zwischen den Radien:

$$R_A + R_O = t\sqrt{2}(R_B + R_O) \quad (2.34)$$

Dabei ist mit  $t$  bereits der Toleranzfaktor eingeführt, der in der kubischen Struktur den Wert 1 besitzt. Auch bei Werten von  $0,8 < t < 1,1$  ist das Auftreten der Perowskitstruktur noch möglich [Goldschmidt26].

Durch Zudotieren des zweiwertigen Kalziums, das sich mit dem Lanthan die A-Plätze auf den Ecken des Würfels teilt, ergibt sich im entstandenen Mischkristall  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  eine gemischte Valenz des Mangans, so dass die genauere Schreibweise lautet:



Betrachtet man die Anordnung der Mangan-Sauerstoff-Oktaeder, so ergibt sich eine vierzählige Symmetrie, der Grundzustand ist entartet. Eine Verzerrung dieser Oktaeder durch Streckung einer der Oktaederachsen führt zu einer zweizähligen Symmetrie, der Grundzustand spaltet sich auf. Da beim  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  die Zustände nur teilweise

besetzt sind, kommt es durch die Bildung eines tieferliegenden Zustands im Rahmen dieser Aufspaltung zu einer Energieabsenkung des gesamten Kristalls, die Verzerrung bedeutet eine stabilere Kristallkonfiguration. Diese Aufspaltung wird als Jahn-Teller-Effekt bezeichnet.

### 2.2.2 Elektrische Eigenschaften

Die Eigenschaften des Mischkristalls  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  sind stark abhängig von der Konzentration des eingebrachten Kalziums. Oberhalb der Curie-Temperatur  $T_C$  liegt der Kristall für alle Werte von  $x$  als paramagnetischer Isolator vor,  $T_C$  selbst ändert sich jedoch ebenfalls mit der Konzentration  $x$ . Unterhalb der Übergangstemperatur sind auch die magnetischen und elektrischen Eigenschaften von der Konzentration abhängig:

- $x > 0,5$ : Das zweiwertige Kalzium dominiert gegenüber dem dreiwertigen Lanthan, der Mischkristall liegt als antiferromagnetischer Isolator vor.
- $0,2 < x < 0,5$ : Unterhalb von  $T_C$  erhält man ferromagnetisch-metallisches Verhalten, die Kristalle zeigen den CMR-Effekt.
- $x < 0,2$ : Die Tieftemperaturphase ist ebenfalls isolierend, über die magnetischen Eigenschaften gibt es jedoch in der Literatur widersprüchliche Aussagen. Bei [Jonker50] und [Wollan55] findet man Messungen, die auf antiferromagnetisches Verhalten hinweisen, [Schiffer95] jedoch berichtet von ferromagnetischem Verhalten. Diese Unterschiede werden durch eine starke Abhängigkeit der Eigenschaften im Bereich  $x < 0,1$  von der Konzentration des Sauerstoffs gedeutet.

Ein Phasendiagramm von Übergangstemperatur und magnetischem sowie elektrischem Verhalten in Abhängigkeit von der Kalzium-Konzentration ist in Abbildung 2.11 zu sehen. Die Bezeichnungen Isolator bzw. Metall beziehen sich bei  $LaCaMnO_3$  stets auf die entsprechende Definition des Verhaltens vom elektrischen Widerstand gegenüber Temperaturänderungen, also  $\partial\rho/\partial T < 0$  im isolierenden bzw.  $\partial\rho/\partial T > 0$  im metallischen Bereich.

Um die Größe der Widerstandsänderung durch den CMR-Effekt beschreiben zu können, wird der sogenannte Magnetowiderstand (MR - Magneto Resistance) eingeführt. In der Literatur finden sich dabei die Gleichungen 2.35, welche den MR entweder relativ zum Widerstand ohne magnetisches Feld ( $MR_0$ ) oder relativ zum Widerstand mit magnetischem Feld ( $MR_B$ ) definieren:

$$MR_0 = \frac{R_B - R_0}{R_0} \quad MR_B = \frac{R_B - R_0}{R_B} \quad (2.35)$$

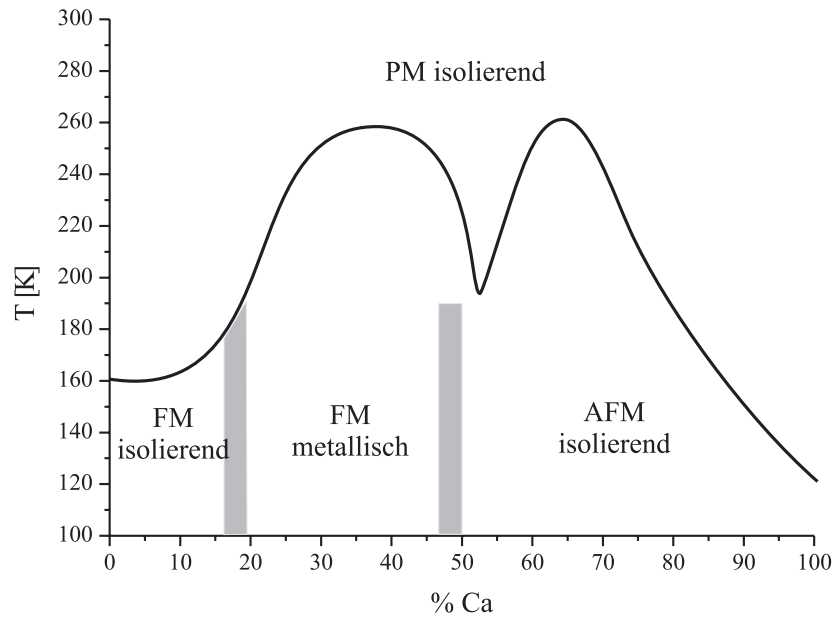


Abbildung 2.11: Phasendiagramm für  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  (nach [Schiffer95]).

In den Experimenten dieser Arbeit wird der Mischkristall  $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$  untersucht. Wie im Phasendiagramm zu sehen ist, ergibt sich hier ein ferromagnetisch-metallischer Tieftemperaturbereich und ein paramagnetisch-isolierender Hochtemperaturbereich, getrennt durch eine Curie-Temperatur von  $T_C = 240$  K. Im Magnetfeld findet sich ein stark ausgeprägter CMR-Effekt.

### 2.2.3 Theoretisches Konzept des Phasenübergangs

Wird zum reinen  $LaMnO_3$  Kalzium hinzu dotiert, die 3-wertigen  $La^{3+}$ -Atome durch 2-wertige  $Ca^{2+}$ -Atome ersetzt, so ergibt sich für das Mangan eine Mischvalenz  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ . Bei dieser gemischten Valenz gibt es im Tieftemperaturbereich sowohl metallische Leitfähigkeit als auch ferromagnetisches Verhalten, zudem werden zum Teil sehr hohe Übergangstemperaturen gemessen und der CMR tritt auf. Daraus wurde schon früh auf eine starke Wechselwirkung zwischen  $Mn^{3+}$  und  $Mn^{4+}$  geschlossen [Jonker50].

Von Zener [Zener51] wurde zur Deutung dieser Beobachtungen der sogenannte „Doppel-Austausch“ (double exchange) vorgeschlagen. Nach einigen Verbesserungen und mit weiteren Korrekturtermen, die jedoch in Rechnungen zum Teil noch immer unberücksichtigt sind, bietet dieser Mechanismus bis heute die beste Deutung der experimentellen Erkenntnisse.

Eine direkte Austauschwechselwirkung zwischen zwei Mangan-Ionen ist aufgrund der großen Gitterabstände nicht mehr möglich. Um eine Wechselwirkung zu ermöglichen, wird der Sauerstoff als Mittler hinzugenommen. Der Sauerstoff gibt ein Elektron an das

$Mn^{4+}$  ab, dessen Spin dabei berücksichtigt wird. Das bisherige  $Mn^{3+}$  gibt seinerseits ein Elektron an den Sauerstoff ab. Möglich ist dieser Prozess nur, falls der Elektronenspin mit dem des zuvor abgegebenen Elektrons im Sauerstoff übereinstimmt. Voraussetzung für den Doppelaustausch ist damit die Spinausrichtung der Mangan-Ionen (siehe Abbildung 2.12).

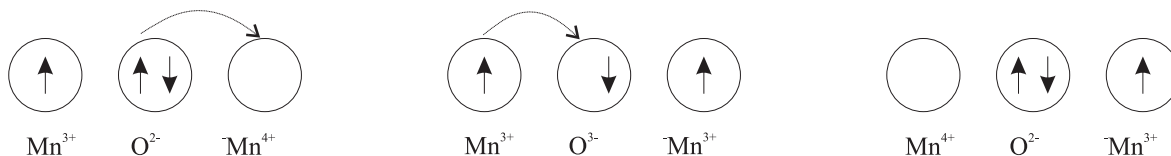


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des Doppelaustauschs (nach [Dagotto01]).

Das Sauerstoff-Anion wurde ursprünglich in diesem Prozess als notwendig erachtet und brachte auch den Namen „Doppel-Austausch“ mit sich. Seine Beteiligung am Prozess wird heute jedoch zumeist vernachlässigt. Vor einem polarisierten Hintergrund scheinen auch Prozesse ohne Sauerstoff möglich zu sein [Dagotto01].

Zusammenfassend kann das magnetfeld- und temperaturabhängige elektrische Verhalten qualitativ durch den Doppel-Austausch sehr gut beschrieben werden. Bei tiefen Temperaturen sind die Spins im ferromagnetischen Zustand ausgerichtet, die Elektronen sind im Kristall annähernd frei beweglich und die Leitfähigkeit ist hoch. Eine Erwärmung des Kristalls führt zur Disorientierung der Spins womit der Doppel-Austausch erschwert wird, der Widerstand nimmt damit zu. Oberhalb der Curie-Temperatur sind die Spins ungeordnet, der Kristall ist paramagnetisch, Leitfähigkeit über den Doppel-Austausch ist nicht mehr möglich. Eine weitere Temperaturerhöhung führt zur thermischen Aktivierung von Ladungsträgern und damit zu einer Widerstandsabnahme im isolierenden Bereich. Wird der Kristall in ein äußeres Magnetfeld gebracht, so wird die parallele Ausrichtung der Spins unterstützt, der ferromagnetische Zustand wird stabilisiert. Der Widerstand nimmt dadurch ab und die Curie-Temperatur  $T_C$  wird zu höheren Temperaturen verschoben.

## 2.3 Das System $V_2O_3$

Ebenso wie beim zuvor beschriebenen  $LaCaMnO_3$  wird auch  $V_2O_3$  schon lange wissenschaftlich untersucht. Bereits 1946 wurde von Föex [Föex46] ein Phasenübergang von  $V_2O_3$  bei  $T_{MIT} = 170$  K mit einem Leitfähigkeitssprung über einige Zehnerpotenzen gefunden. Als weitere Besonderheit ergibt sich zudem eine sehr ausgeprägte Hysterese zwischen Aufwärm- und Abkühlvorgang, mit einer Größenordnung von etwa  $\Delta T_H = 10$  K. Die Arbeiten zu  $V_2O_3$  finden sich mittlerweile in einigen hundert Veröffentlichungen wieder, im folgenden sollen deshalb nur einige wichtige für die durch-



geführten Experimente wesentlichen Eigenschaften dargestellt werden. Detaillierte Beschreibungen finden sich unter anderem bei [Brückner83], [Klimm97] oder [Mertinat03]. Beim Aufwärmen von tiefen Temperaturen verändert sich das Material vom antiferromagnetischen Halbleiter oder Isolator (AFI) unterhalb von  $T_{MIT}$  zum paramagnetischen Metall (PM) oberhalb von  $T_{MIT}$ . Dabei erfolgen sowohl der elektrische Metall-Isolator-Übergang, der magnetische Phasenübergang und ein struktureller Übergang bei einer Temperatur, eine Eigenschaft die  $V_2O_3$  als einziges unter den Vanadiumoxiden aufweist [Brückner83].

### 2.3.1 Strukturelle Eigenschaften

Im Bereich oberhalb des Phasenübergangs liegt  $V_2O_3$  mit trigonaler Korundstruktur als rhomboedrisches Kristallgitter vor. Das Grundgerüst der Struktur sind verzerrte  $O_6$ -Oktaeder, die zu zwei Drittel mit Vanadium-Atomen gefüllt sind. Beim Abkühlen unter  $T_{MIT}$  verkippen die paarweise vorliegenden Vanadium-Atome um einen Winkel von etwa  $1,8^\circ$ . Der Abstand benachbarter Vanadium-Atome ändert sich dabei unstetig, die Abstände auf der c-Achse nehmen ab, die der a-Achse nehmen zu. Der mittlere Abstand bleibt jedoch erhalten [Dernier70]. Das Volumen nimmt um etwa 1,4 % zu [McWhan70], der Kristall liegt nun in einer monoklinen Struktur vor (siehe Abbildung 2.13). Das Verhältnis der Gitterparameter  $c/a = 2,8232$  ist sehr groß, verglichen mit anderen Oxiden in Korundstruktur, und wird damit auch als Grund für die besonderen Eigenschaften des Materials angesehen [Goodenough70].

### 2.3.2 Elektrische Eigenschaften

In der metallischen Hochtemperaturphase findet man den für Metalle typischen Anstieg des Widerstandes mit der Temperatur:

$$\rho \sim \alpha T \quad (2.36)$$

Als typische Größen für den spezifischen Widerstand im metallischen Bereich bei Raumtemperatur findet man Werte zwischen  $\rho = 300 \mu\Omega\text{cm}$  und  $600 \mu\Omega\text{cm}$  [Feinleib67]. Im halbleitenden oder isolierenden Tieftemperaturbereich unterhalb von  $T_{MIT}$  ist die Leitfähigkeit thermisch aktiviert, es gilt:

$$\sigma = \frac{1}{c} e^{\frac{-E_g}{k_B T}} \quad (2.37)$$

Betrachtet man die elektronische Struktur, so erhält man im Vanadium zwei ungebundene 3d-Elektronen. Eine Aufspaltung in zwei Zustände findet durch das kubische Kristallfeld statt, eine weitere durch die trigonale Aufspaltung zum rhomboedrischen Kristallfeld. Durch die Bildung des Molekülzustands ergibt sich eine weitere

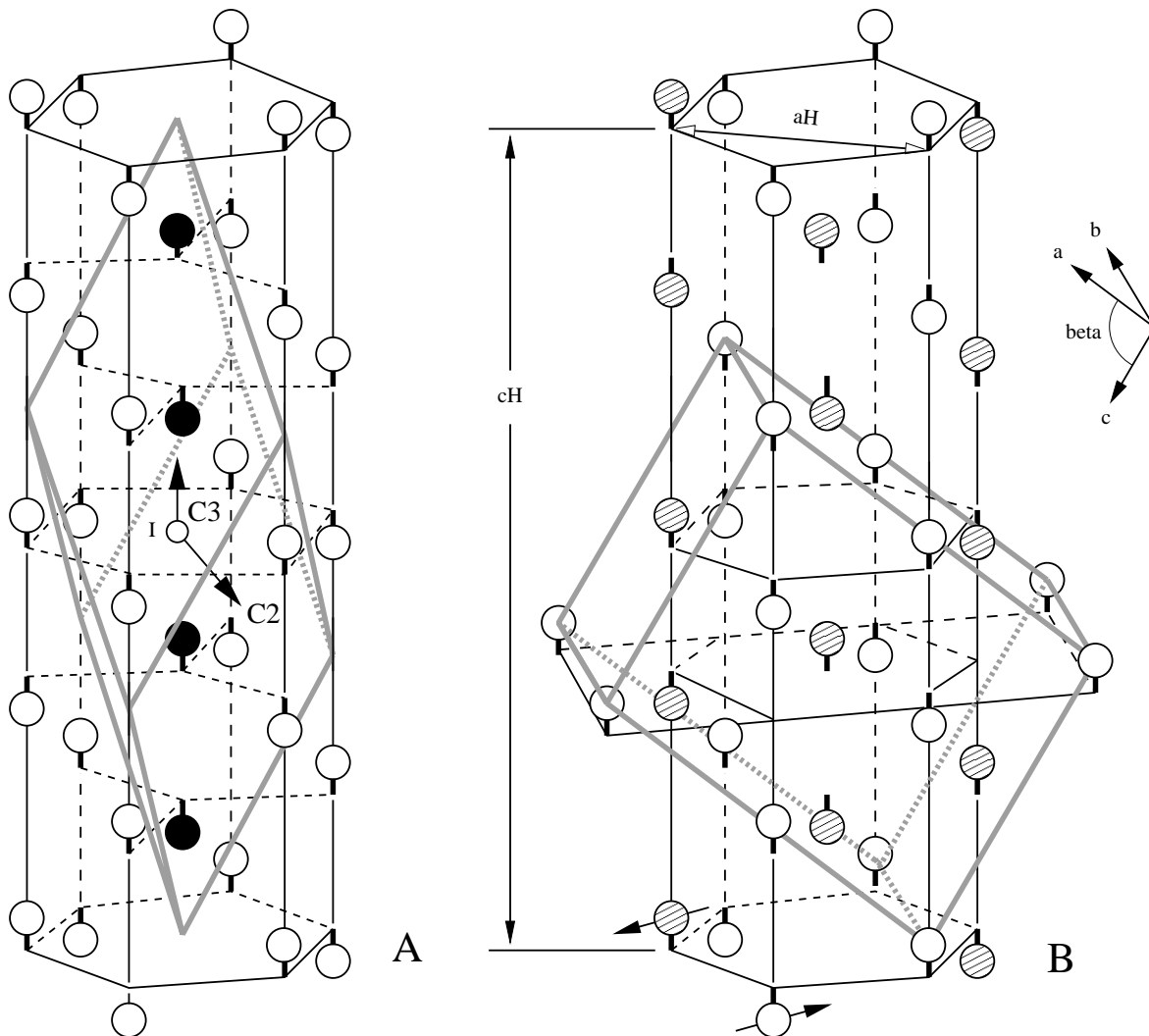


Abbildung 2.13: a) Position der Vanadium-Atome in der hexagonalen Einheitszelle (offene Kreise) und der trigonalen primitiven Zelle (gefüllte Kreise); b) Hexagonale Einheitszelle der Korund-Struktur und primitive Zelle der monoklinen Struktur, schraffierte und offene Kreise bezeichnen Ionen mit entgegengesetzten Spinrichtungen [Mertinat03]

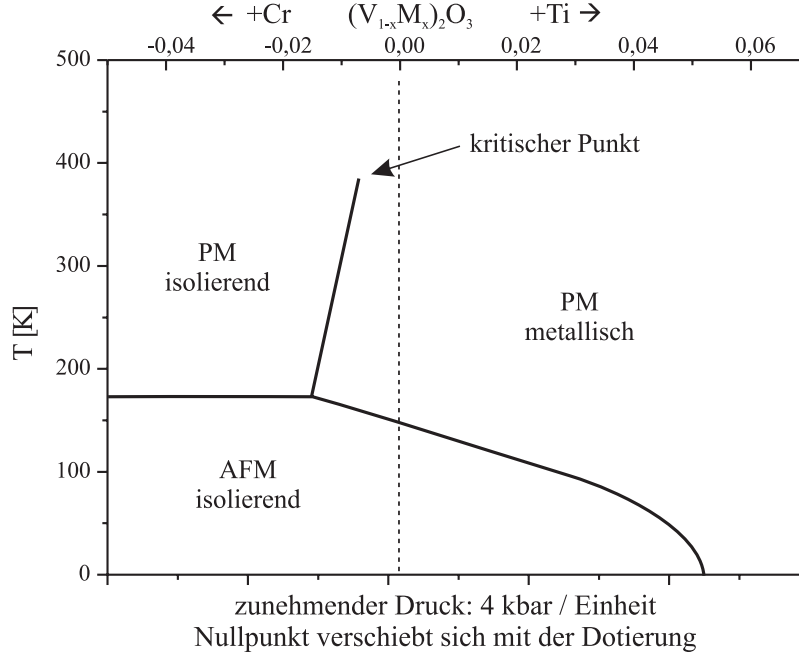


Abbildung 2.14: Phasendiagramm für den Metall-Isolator-Übergang in  $V_2O_3$  als Funktion der Dotierung oder des Drucks (nach [McWhan73]).

Aufspaltung, so dass man schließlich sechs Zustände erhält [Castellani78]. Unterhalb von  $T_{MIT}$  konnte im isolierenden Bereich mit optischen Messungen eine Bandlücke von  $E_{gap} = 0,66 \pm 0,05$  eV gefunden werden [Thomas94]. Die Vorgänge im Kristall, die zum Metall-Isolator-Übergang führen, sind bis heute noch immer weitgehend unverstanden. Es ist bisher noch nicht gelungen alle experimentellen Befunde in einem einheitlichen Bild zu erklären. Ein ausführlicher Überblick zu den verschiedenen theoretischen Erklärungsansätzen findet sich z.B. bei [Mertinat03].

### 2.3.3 Phasendiagramm

Untersuchungen zeigen, dass die metallische Phase sowohl durch hydrostatischen Druck als auch durch eine Dotierung (z.B. mit Titan) stabilisiert werden kann und  $T_{MIT}$  damit erniedrigt wird. So kann bei einer Substitution von ungefähr 5 % der Vanadiumatome durch Titan oder einem Druck von  $p = 25$  kbar die metallische Phase auch noch bei tiefsten Temperaturen erhalten bleiben. Zugkräfte oder eine Dotierung mit Chrom können  $T_{MIT}$  zu höheren Temperaturen verschieben. Ein Phasendiagramm zur Temperaturabhängigkeit des Übergangs bei Zug und Druck sowie unter Dotierung wurde von [McWhan73] vorgestellt (siehe Abbildung 2.14).

Über die Definition eines kritischen Wertes der Länge der c-Achse kann diese in Zusammenhang mit der Temperatur des Metall-Isolator-Übergangs gebracht werden. So

wohl für hydrostatische Druckänderungen als auch für Änderungen der Dotierung kann die resultierende Änderung der Übergangstemperatur in einen konsistenten Zusammenhang mit den jeweiligen Änderungen der c-Achsenparameter gebracht werden [Klimm97].

# Kapitel 3

## Präparation und Messaufbau

### 3.1 Probenpräparation

Die Untersuchung von kristallinen Dünnschichtsystemen mit akustoelektrischen Methoden erfordert neben den in beiden wissenschaftlichen Disziplinen gebräuchlichen Präparationsmechanismen einige weitere spezielle Techniken. Anders als bei der üblichen Präparation von Dünnschichtsystemen ist hier immer ein piezoelektrisches Substrat nötig, idealerweise  $LiNbO_3$ , das die Erzeugung von Oberflächenwellen mit großen Amplituden erlaubt und damit sowohl starke mechanische Verspannungen im Film, als auch hohe Messgenauigkeiten für Frequenz- und Dämpfungsmessungen ermöglicht.

Die Reihenfolge der zwei wesentlichen Prozessschritte, das Aufbringen der Schicht und die Prozessierung der IDTs, hängt von verschiedenen Parametern ab. Die Herstellung der feinen Fingerstrukturen kann nur auf sehr sauberem Material erfolgen, im Idealfall auf dem unbeschichteten Ursprungssubstrat. Dann ist jedoch eine sorgfältige Abdeckung der IDTs während der Schichtaufbringung nötig. Diese kann zudem nur bei Temperaturen erfolgen, bei denen noch keine Veränderung an den metallischen IDT-Fingern entstehen. Bei der umgekehrten Prozessreihenfolge ist nach der Aufbringung ein Ätzschritt nötig, der eine vollständige Entfernung der Schicht an den Stellen für die anschließende IDT-Strukturierung garantiert, das darunterliegende Substrat jedoch nicht beeinflusst. Unterstützend kann man bereits bei der Aufbringung eine entsprechende Schattenmaske verwenden. Das verwendete  $LiNbO_3$  ist zudem gegenüber den meisten Ätzlösungen völlig stabil.

Die Präparation der Proben gliedert sich im wesentlichen in zwei große Bereiche, zum einen die Herstellung dünner Schichten auf piezoelektrischen Substraten, zum anderen die Strukturierung dieser Schichten und die Vorbereitung für akustoelektrische Messungen. Es kamen beide für die Ausbreitung von Rayleighwellen geeigneten Kristallschnitte von  $LiNbO_3$  (128°-rot und YZ-cut) zum Einsatz. Gerade in Verbindung mit dem Aufwachsen von Kristallschichten kann damit durch unterschiedliche Gitterkonstanten

Einfluß auf die Qualität der Schichten genommen werden.

Vorbereitender Prozess für die eigentliche Probenstrukturierung ist die Herstellung von Masken. Diese werden zur Strukturierung der Dünnschichtsysteme, zur Definition elektrischer Kontakte und zur Herstellung der IDTs auf dem Substrat verwendet.

### 3.1.1 Maskenherstellung

Die in den Experimenten benötigten Strukturgrößen variieren von einigen Mikrometern bis hin zu einigen Millimetern. Entsprechend kamen unterschiedliche Prozesse der Maskenherstellung zur Anwendung.

#### Optische Maskenherstellung

Strukturen in der Größenordnung bis hinab zu  $100\text{ }\mu\text{m}$  werden mit Hilfe eines optischen Belichtungsplatzes hergestellt. Dazu werden Offsetfolien oder Kartonschattenmasken im Durchlichtbetrieb mit einer UV-Lampe belichtet. Dieses „Lichtmuster“ wird mit einer Spiegelreflexkamera auf hochauflösenden Schwarz-Weiß-Film abfotografiert. Durch die Wahl des Abstands der Originalstruktur vom Fotoapparat kann der Verkleinerungsfaktor zwischen Original und Filmmaske gewählt werden, im allgemein liegt er hier bei  $1 : 30$ . Nach der Entwicklung erhält man eine Negativmaske der ursprünglichen Struktur (siehe Abbildung 3.1 a)), die nun direkt im Maskaligner verwendet wird oder, bei häufigem Gebrauch und zur einfacheren Handhabung, im Maskaligner zunächst auf eine Chrommaske übertragen werden kann.

#### Maskenherstellung mit Elektronenstrahlolithografie

Strukturen der Größenordnung von weniger als  $100\text{ }\mu\text{m}$ , werden z.B. für sehr feine Ätzstrukturen und Stromkontakte oder bei IDTs benötigt. Dazu werden die am Computer entworfenen Strukturen mit Hilfe des Elektronenstrahls eines Raster-Elektronen-Mikroskops (REM) direkt auf die Maske übertragen.

Auf chrombedampfte Glasplättchen (Chromblanks) wird zuerst ein elektronensensitiver Lack aufgeschleudert, zumeist PMMA-Lack (Polymethylmethacrylat), die Lack-schicht wird bei  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Ofen getrocknet. Im REM werden durch die auftreffenden Elektronen die Bindungen der langkettigen PMMA-Moleküle zerschlagen. Im Entwicklerbad (Isopropanol (IPA) : Methyl-Isobutylketon (MIBK) =  $3 : 1$ ) werden dann die Moleküle an den vom Elektronenstrahl belichteten Stellen entfernt, der Entwicklungsprozess wird in Isopropanol gestoppt. In Chromätze wird die Metallschicht an den belichteten Stellen entfernt und man erhält ein direktes Abbild (Positivbild) der vom Elektronenstrahl abgerasterten Struktur (siehe Abbildung 3.1 b)). Zur Erzeugung von Negativmasken, bei denen nur ein geringer Teil der Fläche metallisiert ist, der größere

Teil jedoch lichtdurchlässig sein soll, können entsprechende Negativlacke oder unbeschichtete Glasplättchen verwendet werden. Diese werden anschließend mit Hilfe eines Bedampfungs- und Lift-Off-Prozesses strukturiert.

### Herstellung von Schattenmasken

Für Beschichtungsmaterialien die bei der Aufbringung das Substrat (z.B. durch Eindiffundieren) verändern, werden spezielle Schattenmasken hergestellt. Da sich bei der Verwendung von Metallmasken bei den geforderten Temperaturen von einigen hundert Grad ebenfalls eine Verunreinigung der Substrate ergeben hat, wurden dazu  $LiNbO_3$ -Substrate in einem speziellen wassergefüllten Halter in einer CNC-Fräse eingespannt und mit Hilfe eines Diamantfräasers bearbeitet. Durch die geeignete Wahl des Fräskopfes können gefräste Kanäle mit Flanken von bis zu  $45^\circ$  hergestellt werden, so dass trotz der Dicke des Substrats von ca.  $500\text{ }\mu\text{m}$  beim Aufbringen der Schicht dennoch scharfe Kanten entstehen (siehe Abbildung 3.1 c)).

### 3.1.2 Schichtwachstum

Vor dem Aufbringen der unterschiedlichen Schichten erfolgte zunächst die Reinigung des  $LiNbO_3$ -Substrats mit Aceton, Isopropanol und Reinstwasser. Die Herstellung der Schichten erfolgte dann in verschiedenen Prozessen.

#### Herstellung von $LaCaMnO_3$ -Schichten

Die Herstellung der  $LaCaMnO_3$ -Schichten erfolgte mit Hilfe von Laser-Ablation. Das Substrat befindet sich dazu in einer Vakuum-Kammer mit einem Hintergrunddruck von 1 mBar Sauerstoff. Ein Heizhalter erwärmt das zu beschichtende Substrat auf eine Temperatur von  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , so dass das Kristallwachstum erleichtert wird. In der Kammer befindet sich ein rotierendes Target, das bereits die stöchiometrische Zusammensetzung der gewünschten Schicht besitzt, in diesem Fall  $La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$ . Man verwendet einen gepulsten KrF Excimer-Laser mit einer Wellenlänge von  $248\text{ }\mu\text{m}$ , einer Pulsdauer von 30 ns bei einer Wiederholrate von 10 Hz und einer Energiedichte von ungefähr  $4\text{ J/cm}^2$ . Die Austrittsblende des Lasers wird über eine Linse und durch ein geeignetes Fenster in der Vakuumkammer auf das Targetmaterial abgebildet. Durch die hohen Energiedichten verdampft die Oberfläche des Targetmaterials und es entsteht eine Plasmakeule. Sauerstoffdruck, Laserleistung und geometrische Gegebenheiten sind so aufeinander abgestimmt, dass die Plasmakeule gerade das Substrat erreicht, wodurch ein optimaler stöchiometrischer Übertrag erreicht werden kann. Mit 10000 Laserpulsen ergeben sich dann Filmdicken von etwa 400 nm [Heinrich05]. Der Aufbau zur Laserablation ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt.

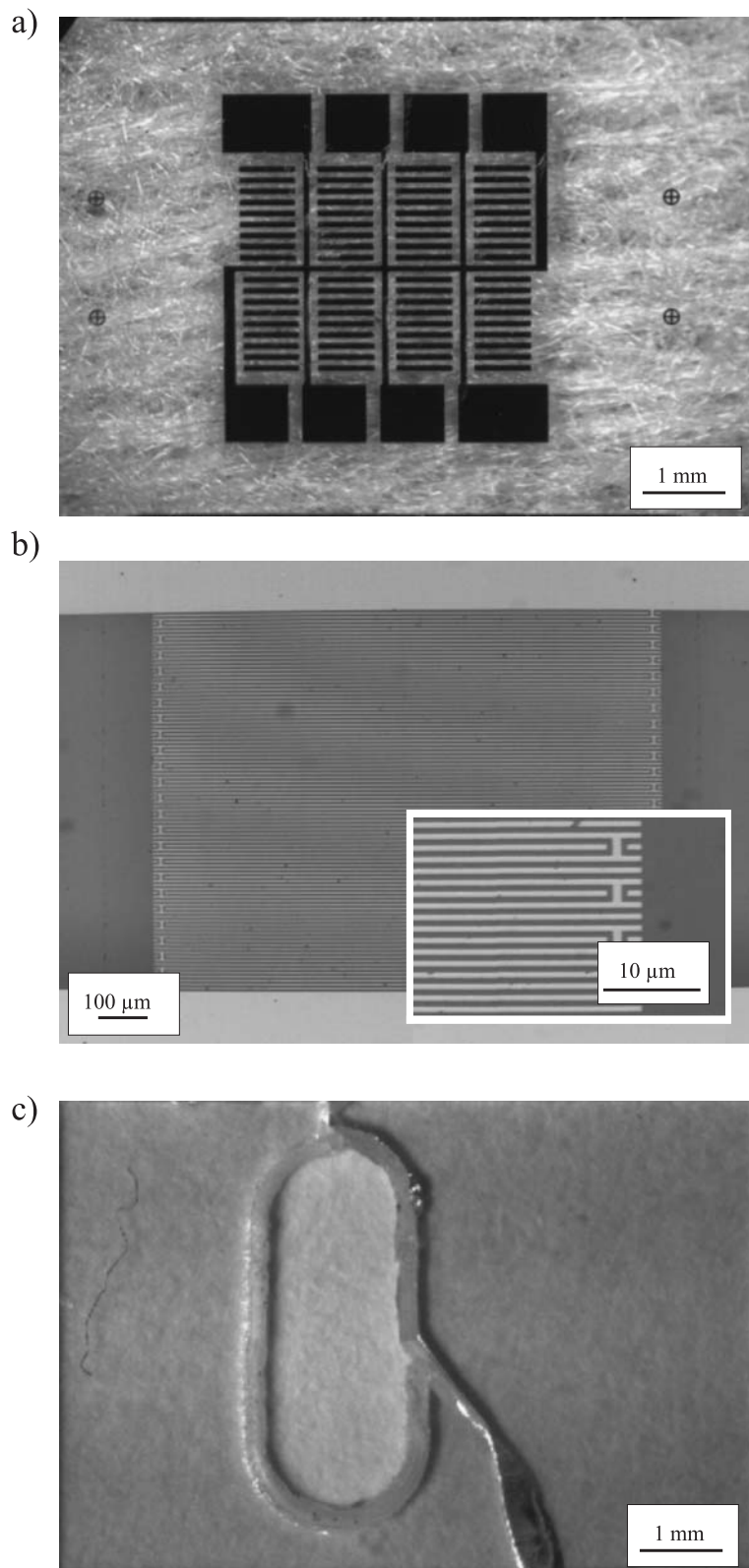


Abbildung 3.1: Masken zur Strukturierung von Dünnschichtsystemen und IDTs: a) optisch hergestellte Chrommaske als Ätzmaske für einen Hallbar, b) mit Elektronenstrahlolithografie hergestellte Chrommaske für IDTs, c) Schattenmaske aus  $LiNbO_3$  für Ablationsprozesse



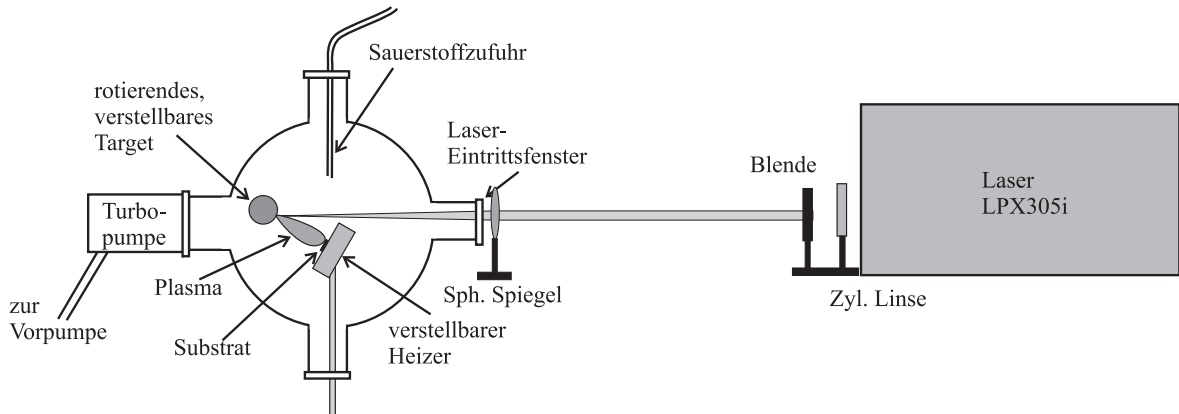


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Ablationsprozesses zur Herstellung von  $\text{LaCaMnO}_3$ -Schichten (nach [Wörz03])

### Herstellung von $\text{V}_2\text{O}_3$ -Schichten

Als Ausgangsstoff des Prozesses dient  $\text{V}_2\text{O}_3$  in Pulverform. Dieses wird als Stab gepresst und bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  für etwa 8 Stunden gesintert. Bei anschließenden Röntgenuntersuchungen zeigte sich, dass der Stab bereits polykristallines  $\text{V}_2\text{O}_3$  enthält. Die Stöchiometrie des Materials zeigt, dass keine weiteren Vanadiumoxide vorliegen.

Der Aufdampfprozess findet in einer Vakuumkammer bei einem Druck von etwa  $10^{-8}$  mbar statt. Um Reste von Wasser zu entfernen wird die Probe zunächst bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $130\text{ }^\circ\text{C}$  ausgeheizt. Anschließend lässt man die Probe wieder auf Raumtemperatur abkühlen. Der Übertrag des Materials vom Target auf das Substrat erfolgt mit Hilfe von Elektronenstrahlverdampfung. Bei sehr niedrigen Aufdampfraten von weniger als  $0,2\text{ Å/s}$  erhält man dabei einen stöchiometrischen Übertrag vom Target. In einem abschließenden Tempersschritt bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  in reduzierender Argon-Wasserstoff-Atmosphäre für etwa 80 Stunden erfolgt die Kristallisierung des Dünnschichtsystems [Nateprov05].

### 3.1.3 Strukturierung der Proben

Vor der weiteren Strukturierung der Proben erfolgt zunächst eine Untersuchung durch übliche Methoden der Materialcharakterisierung, wie REM, EDX (Energy-Dispersive X-Ray) und Röntgen, sowie die Bestimmung der Temperatur des Metall-Isolator-Übergangs mit Hilfe einer 4-Punkt-Messung. Die weitere Strukturierung der Proben erfolgte dann unter Verwendung von Methoden, die für die Halbleiterherstellung und Mikrostrukturierung typisch sind.

Die gereinigten Proben werden zunächst mit einem UV-empfindlichen Negativphotoack (Shipley 1813), bestehend aus einem für die Schichtbildung verantwortlichen Harz, der photoaktiven Verbindung Diazonaphtochinon und einem Lösungsmittel, be-

schichtet. Zur Erreichung einer homogenen Schicht mit gleichmäßiger Dicke wird der Lack aufgeschleudert (spin coating). Beim anschließenden Trocknen und Aushärten im Ofen verflüchtigt sich das enthaltene Lösungsmittel. Danach wird das Waferstück durch Kontaktlithographie belichtet, wozu die Probe gegen eine Chrommaske gedrückt und durch die Maske mit UV-Licht beleuchtet wird. Die im Lack enthaltenen Diazonaphthochinonmoleküle werden an den belichteten Stellen durch die Energie des UV-Lichts in Carboxylsäure umgewandelt. In einem Entwicklerbad (Microposit Developer) können die Carboxylmoleküle dann entfernt werden, nicht jedoch das Diazonaphthochinon. Man erhält damit eine genaue Abbildung der Maskenstruktur auf der Probe, wobei alle unbelichteten Stellen als Lackreste auf der Probe verbleiben. Die freigelegten Bereiche des Dünnschichtsystems können nun in flüssiger Ätzlösung entfernt werden (siehe Abbildung 3.3). Für  $LaCaMnO_3$  wird dazu 37 % Salzsäure, für  $V_2O_5$  wird Königswasser verwendet.

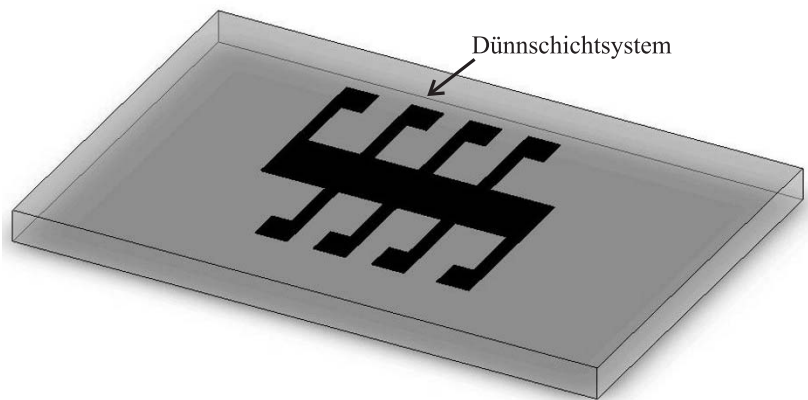


Abbildung 3.3: Geätzter Hallbar auf dem vormals vollständig beschichteten Substrat.

In einem zweiten Schritt werden nach der erneuten Belackung und Belichtung, wiederum über Kontaktlithografie am Maskaligner, die Kontaktflächen sowie die IDTs strukturiert. Nach der Entwicklung des Lacks und einem Veraschungsschritt zur Entfernung etwaiger Lackreste wird durch Elektronenstrahlverdampfung eine dünne Schicht Titan als Haftvermittler und eine Schicht Gold aufgebracht. Dabei lagert sich das Material gleichmäßig auf der gesamten Probe ab. Beim so genannten Lift-Off wird der Lack mit dem darauf befindlichen Metall von der Probe abgelöst. Zurück bleibt eine Metallschicht auf den vorher belichteten Stellen, welche die Kontaktflächen und die IDT-Finger bildet (siehe Abbildung 3.4).

### 3.1.4 Abschließende Behandlung der Proben

Nach der Strukturierung erfolgte die weitere Charakterisierung der Proben: im Lichtmikroskop werden die geometrischen Größen der erzeugten Strukturen vermessen und

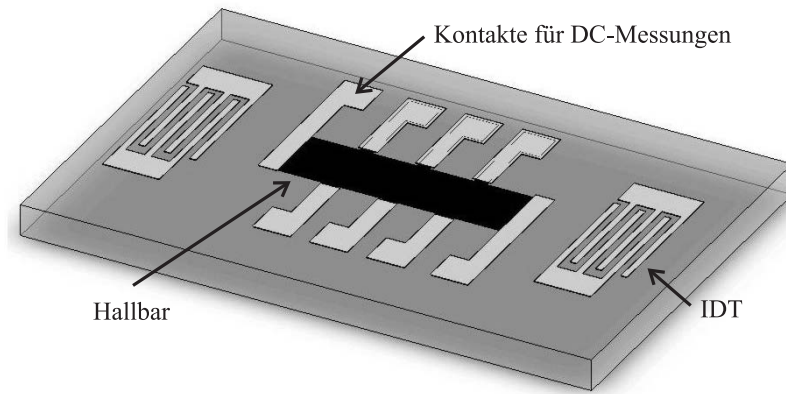


Abbildung 3.4: Schematisches Bild der Probe nach der gesamten Prozessierung.

mit Hilfe eines Dektak Profilometers wird die Schichtdicke bestimmt. Die Proben werden mit Silberleitlack auf einen Träger mit Steckkontakten (Chipcarrier) aufgeklebt, die Kontaktierung erfolgte mit Hilfe eines Draht-Bonders mit  $25\ \mu\text{m}$ -Aluminiumbond-drähten. Darauf folgt ein Test der grundsätzlichen Funktion sowie die Bestimmung der exakten Resonanzfrequenz und Dämpfung der IDTs bei Raumtemperatur mit einem Netzwerkanalysator. Eine fertig kontaktierte Probe ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

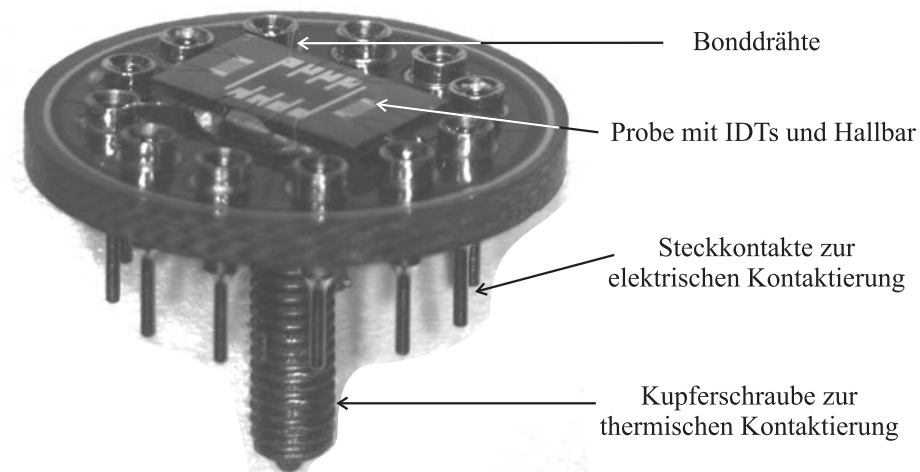


Abbildung 3.5: Chipcarrier mit aufgeklebter Probe, kontaktiert mit  $25\ \mu\text{m}$ -Aluminiumdrähten und Kupfer-Schraube zur Wärmeankopplung

## 3.2 Experimenteller Aufbau

Mit typischen Anregungsfrequenzen in der Größenordnung von 50 MHz bis hin zu 1 GHz liegen die in den Experimenten verwendeten Oberflächenwellenbauteile bereits in einem Frequenzbereich, in dem große Anforderungen an den elektrischen Aufbau gestellt werden. Neben den entsprechenden Geräten, Bauteilen und Zubehör ist hier auch ein besonderes Augenmerk auf die Einkopplung der hohen Frequenzen auf die Probe zu legen. Weitere wichtige Punkte sind die Möglichkeit einer veränderbaren Temperatur, die den Bereich des Phasenübergangs vollständig abdecken muss, sowie der Einsatz von hohen Magnetfeldern zur Untersuchung der entsprechenden Abhängigkeiten.

### 3.2.1 Kryostat und Probenstäbe

Die Messungen wurden in einem Kryostat des Herstellers American Magnetics Inc. (AMI) durchgeführt. Das maximale Magnetfeld beträgt  $B_{max} = 9$  T, ein variabler Temperatureinsatz (variable temperature insert - VTI) ermöglicht Probentemperaturen von  $T = 1,5$  K bis ca. 270 K. Zwei speziell angefertigte Probenstäbe mit zwei bzw. vier Hochfrequenzleitungen ermöglichen Messungen bei Frequenzen von DC bis zu 1 GHz. Weitere acht bzw. sechs DC-Leitungen können z.B. für Vergleichsmessungen verwendet werden. Ein Cernox-Temperatursensor ermöglicht die genaue Bestimmung der Probentemperatur.

Die Spitze des Probenstabs befindet sich in einer aufschraubbaren Kapsel (Überkanne) die über ein Verbindungsrohr zum Kopf des Probenstabs abgepumpt und mit Helium als Koppelgas gefüllt wird. Die Probe ist damit nicht dem direkten Heliumstrom des VTI ausgesetzt. HF- und DC-Leitungen werden ebenfalls durch dieses Rohr vom Probenstabskopf zur Spitze geführt und enden dort in Steckkontakten. Neben einem Cernox-Temperatursensor am Heliumeinlass des VTI, der zur Temperatursteuerung des VTI-Innenraums dient, befindet sich ein zweiter Sensor in der Spitze des Probenstabs zwischen den Steckkontakten für die Chipcarrier. Er ist dort in einen beweglichen Kupferstab mit Gewindebohrung eingeklebt (siehe Abbildung 3.6).

Der bereits in früheren Arbeiten verwendete Chipcarrier besteht aus einer runden Platine mit zwölf kreisförmig angeordneten Bohrungen in denen Pins als Steckkontakte eingelötet sind. Dieser wurde zur besseren Temperaturankopplung an den Cernox-Sensor modifiziert, indem in der Mitte des Chipcarriers eine flach abgefräste Zylinderkopfschraube aus Kupfer eingeklebt wird. Auf diese Schraube werden die Proben mit Silberleitlack aufgebracht, die Kontaktpads auf der Probe werden mit Hilfe eines Drahtbonders mit den Kontakten auf dem Chipcarrier verbunden.

Beim Probeneinbau wird die Kupferschraube in die entsprechende Gewindebohrung am Halter des Temperatursensors eingeschraubt. Dessen bewegliche Lagerung ermöglicht dann das Aufstecken des Carriers auf den Stecksockel im Probenhalter. Mit diesem

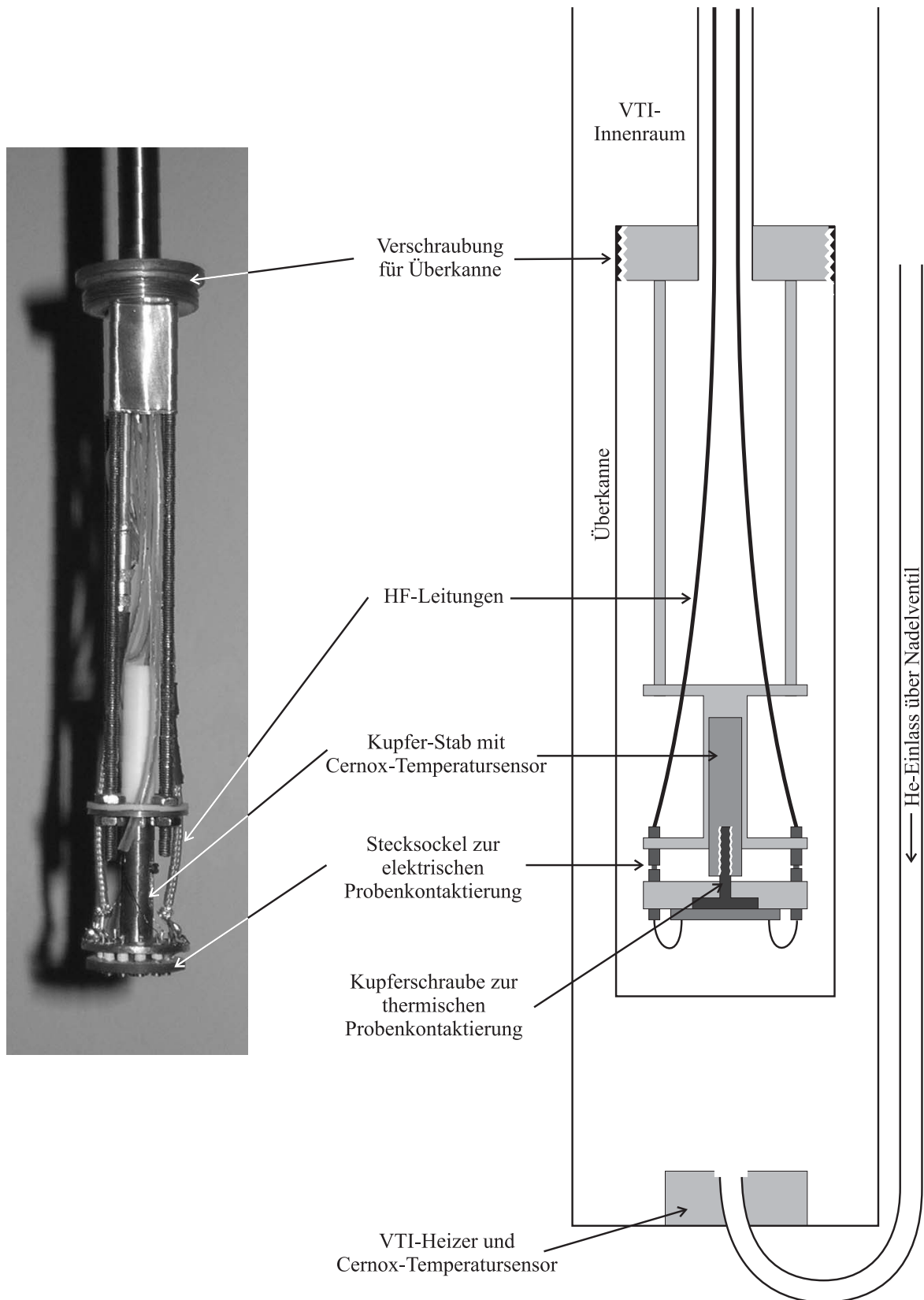


Abbildung 3.6: Foto des Hochfrequenzprobenstabs mit zwei HF-Leitungen und acht DC-Leitungen und schematisches Bild des Probenstabs mit Überkanne im VTI-Einsatz des Kryostaten im Querschnitt

Aufbau konnte die Temperaturhysterese zwischen Aufwärm- und Abkühlvorgang, hervorgerufen durch den großen Temperaturgradienten und die schlechte Wärmekopplung zwischen Sensor und Probe, von mehr als 20 K auf ca. 4 K verringert werden.

### 3.2.2 Hochfrequenzmessplatz

Eine erste Charakterisierung der Hochfrequenzeigenschaften der Proben erfolgt mit einem Netzwerkanalysator (NWA), mit dem Resonanzfrequenz, Dämpfung und im Zeitbereich auch die Laufzeit der Oberflächenwellen bestimmt werden können. Im Vergleich von Reflexions- und Transmissionmessungen können Rückschlüsse auf Differenzen im Verhalten der beiden IDTs gezogen werden. Auch eine grobe Unterscheidung zwischen den Dämpfungsmechanismen im Kristall bzw. dem aufgetragenen Film und den IDTs kann vorgenommen werden. Die grundlegende Charakterisierung der Probenstäbe wird ebenfalls mit dem Netzwerkanalysator vorgenommen, so dass Probleme im Transmissions- und Reflexionsverhalten der Steck- und Lötkontakte, sowie der Kabel selbst ausgeschlossen werden können.

Der Netzwerkanalysator ermöglicht die Vereinfachung vieler Messprobleme. Laufzeitänderungen und Frequenzänderungen können z.B. mit automatischem Tracking verfolgt werden und auch die gleichzeitige Messung über große Frequenzbereiche ist möglich. Der Zeitbereich des Netzwerkanalysators wird durch eine Fourier-Transformation erreicht, so dass komplexe zeitaufgelöste Messaufbauten jedoch kaum möglich sind.

Typische Probengeometrien mit einem IDT-Abstand von etwa 5 mm ergeben bei der Schallgeschwindigkeit von  $\text{LiNbO}_3$  eine Laufzeit von 1  $\mu\text{s}$  bis 2  $\mu\text{s}$ . Verglichen mit typischen Kabellaufzeiten die im Bereich von maximal 100 ns liegen, erhält man für alle Signale die auf Oberflächenwellen basieren eine sehr große Verzögerung. Damit können parasitäre Einflüsse in zeitaufgelösten Messungen sehr gut vom eigentlichen Messsignal getrennt werden.

Bei allen zeitaufgelösten Messungen erfolgt die Anregung der Oberflächenwelle mit Hilfe eines puls-, frequenz- und amplitudemodulierbaren Frequenzgenerators. Das Signal wird zur zeitlichen Eingrenzung mit einem Oszilloskop detektiert, das auch den Vergleich mit weiteren, von den Oberflächenwellen abhängigen, Signalen ermöglicht. Zur Bestimmung von transmittierten und zeitaufgelösten Amplituden wurde die Welle mit einem Spektrumanalysator, betrieben bei diskreten Frequenzen im Zeitbereich, vermessen (Abbildung 3.7). Über den Videoausgang kann der Spektrumanalysator auch als sensitive Detektordiode (hochfrequenter Gleichrichter) verwendet werden, so dass auch die Weiterverarbeitung des transmittierten Hochfrequenzsignals mit anderen Messgeräten möglich ist. Die Pulslänge wird bei den zeitaufgelösten Messungen kürzer als die Laufzeit des Pulses gewählt. Damit kann ausgeschlossen werden, dass am Empfangs-IDT neben dem Oberflächenwellensignal noch weitere parasitäre Signale detektiert werden.

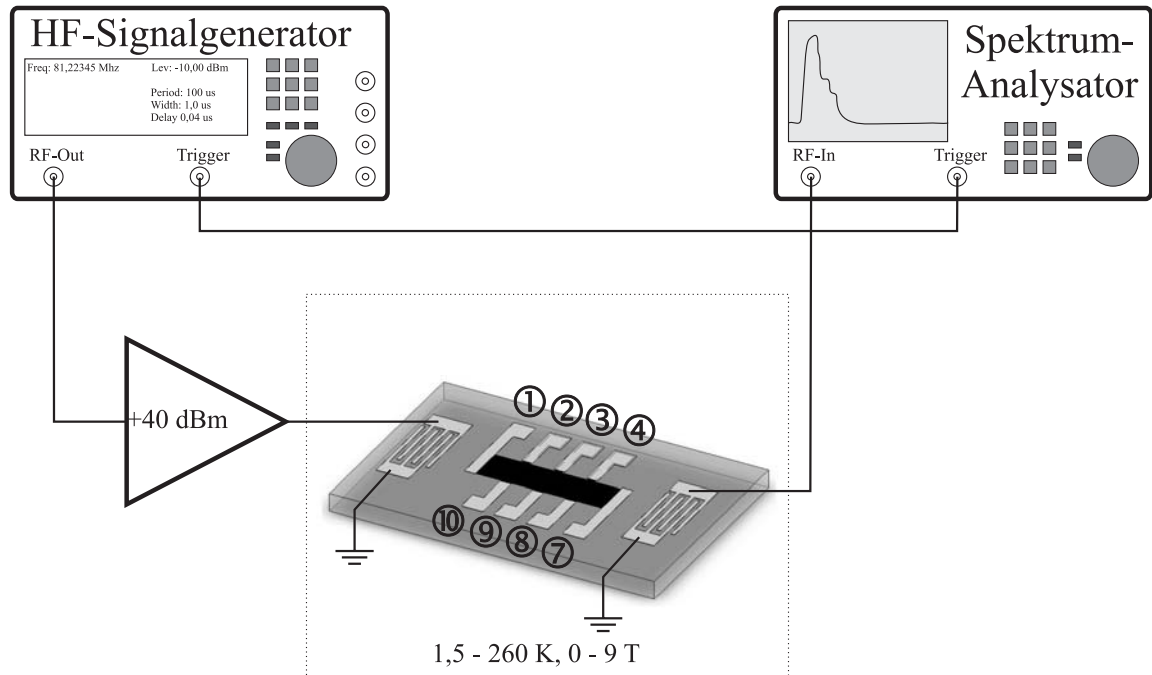


Abbildung 3.7: Messaufbau für zeitaufgelöste Transmissionmessungen: Die Anregung von Oberflächenwellen erfolgt mit einem pulsbaren Hochfrequenzgenerator, die Detektion mit einem im Zeitbereich betriebenen Spektrumanalysator.

Die Laufzeit elektro-magnetischer Signale ist wesentlich kürzer, Signale durch Reflexionen an den Kanten des Substrats zeichnen sich durch längere Laufzeiten aus, als die gewünschten Messsignale.

### Laufzeitmessungen

Die Bestimmung von Änderungen der Pulslaufzeiten von Oberflächenwellen und damit indirekt auch die Bestimmung von Geschwindigkeitsänderungen der Welle kann sehr genau über die Frequenzänderungen des aus Sende- und Empfangs-IDTs bestehenden Resonators erfolgen. Dies ist z.B. in Mischexperimenten über den Vergleich mit einem Referenzsignal (siehe z.B. [Rotter99]) oder mit Hilfe eines aus der Probe und einem Verstärker gebildeten Oszillators (siehe z.B. [Wagner02]) möglich. Große Änderungen bei den Dämpfungsraten und die mit den Temperaturänderungen einhergehenden Frequenzänderungen (siehe auch Kapitel 4) verhindern jedoch die Anwendung dieser Messmethoden bei den hier verwendeten Dünnschichtsystemen.

Neben den Messungen mit dem Netzwerkanalysator kann die Laufzeit über die Form des transmittierten Signals eines kurzen Pulses bestimmt werden. Die Mitte der ansteigenden Flanke des gleichgerichteten Hochfrequenzsignals am Empfangs-IDT wird in einem kurzen Zeitfenster betrachtet. Änderungen des Signals können über den linearen





### 3.3 Messwerterfassung und Datenaufzeichnung

Die Aufzeichnung aller Messsignale erfolgt mit Hilfe eines Auswerteprogramms, das die gleichzeitige Messung an beliebig vielen Geräten ermöglicht. Neben einzelnen Messwerten ist auch die Aufzeichnung von Spektren möglich (z.B. bei Messungen mit einem Oszilloskop). Auch die Regelung und Auswertung der Proben temperatur und die Kontrolle des Magnetfeldes wird vom Programm übernommen. Die Nachregelung der Anregungs- und Detektionsfrequenzen in Abhängigkeit von den temperaturabhängigen Verschiebungen der Resonanzfrequenz der Proben (siehe Kapitel 4) ist ebenfalls im Auswerteprogramm integriert. Über die Einflussnahme auf weitere Messparameter wie Amplituden oder Pulsbreiten können komplette Messzyklen vom Computer selbständig durchgeführt werden.



# Kapitel 4

## $LiNbO_3$ -Charakterisierung

Anders als bei vielen anderen Sensorikanwendung von Oberflächenwellenbauteilen steht bei den hier zu untersuchenden Materialien immer die Temperaturabhängigkeit bestimmter Größen im Vordergrund. Der Bereich der Messtemperaturen erstreckt sich von  $T = 4,2$  K bis hinauf zu 300 K. Im Gegensatz dazu liegen typische Werte für Gas- oder Drucksensoren in der Größenordnung der Raumtemperatur, optische Sensoren werden oft bei 4,2 K, also konstanter Temperatur, betrieben. Das Auftreten temperaturabhängiger Effekte kann im Normalfall also vernachlässigt werden. Bei den hier auftretenden großen Temperaturdifferenzen spielen diese jedoch eine nicht zu vernachlässigende Rolle (siehe z.B. [Smith71]).

### 4.1 Temperaturabhängige Schallgeschwindigkeit

In Rahmen der industriellen Anwendung von Oberflächenwellen stehen hauptsächlich die zwei Materialsysteme  $\alpha$ -Quarz und  $LiNbO_3$  im Vordergrund. Temperaturänderungen beeinflussen die Eigenschaften von Quarz kaum. Der geringe elektromechanische Kopplungskoeffizient von  $K^2 = 0,11$  % und die damit verbundene geringe Leistung von Oberflächenwellen führen jedoch dazu, dass Anwendungen auf Quarz-Substraten schwer zu realisieren sind. Beim  $LiNbO_3$  ermöglicht ein hoher Kopplungskoeffizient einen großen Leistungsübertrag bei geringen Verlusten. Die Stabilität der Schallgeschwindigkeit gegenüber Temperaturänderungen ist jedoch sehr gering, der Temperaturkoeffizient von YZ-cut  $LiNbO_3$  wird z.B. bei [Hinkov01] mit  $\Delta v/\Delta T = 94 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  angegeben.

Die im Experiment beobachtete temperaturabhängige Meßgröße ist die Resonanzfrequenz einer gegebenen Delay-Line. Diese wird, wie in Kapitel 2 beschrieben, von Schallgeschwindigkeit und Fingerabstand der IDTs bestimmt. Die Grundlage für die Änderung der Schallgeschwindigkeit stellt unter anderem die Versteifung des  $LiNbO_3$  mit sinkender Temperatur dar. Für den Temperaturkoeffizienten der Elastizität  $\alpha =$

$(dc/dT)c$  ergeben sich in Abhängigkeit von der betrachteten Kristallachse Werte von  $\alpha = -1,43 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  bis  $-2,52 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  [Tomeno01]. Auch für die Ausdehnungskoeffizienten und damit den Fingerabstand ergibt sich bei *LiNbO<sub>3</sub>* eine starke Temperaturabhängigkeit. Man findet in der Literatur Längenänderungen der Gitterparameter, berechnet zwischen Raumtemperatur und  $T = 60 \text{ K}$ , von  $\Delta a = 0,022 \text{ nm}$  (0,4 % relative Längenänderung) auf der a-Achse und  $\Delta c = 9 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$  (0,06 % relative Längenänderung) auf der c-Achse [Taylor01].

Da in den angestrebten Experimenten die Frequenzabhängigkeit über eine temperaturabhängige Nachregelung der Anregungsfrequenz ausgeglichen werden kann, wurde trotz der Temperatureffekte *LiNbO<sub>3</sub>* als Substratmaterial verwendet. Die Frequenzänderung wurde bei einer Kalibriermessung zunächst aufgezeichnet und die Frequenz in eine zugrunde liegende temperaturabhängige relative Schallgeschwindigkeit umgerechnet ohne die thermische Ausdehnung zu berücksichtigen (siehe Abbildung 4.1).

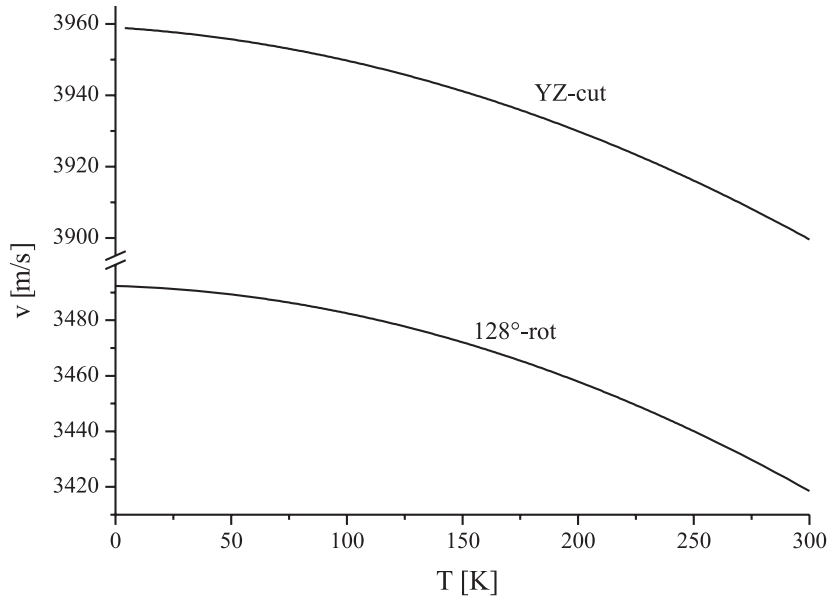


Abbildung 4.1: Temperaturabhängige Schallgeschwindigkeit auf 128°-rot und YZ-cut *LiNbO<sub>3</sub>*, bestimmt aus der Änderung der Resonanzfrequenz eines IDTs.

Es ergibt sich eine maximale Änderung der Schallgeschwindigkeit über den gesamten Temperaturbereich (von  $T = 4,2 \text{ K}$  bis  $300 \text{ K}$ ) von  $\Delta v/v = 1,5 \text{ %}$  bzw.  $2,0 \text{ %}$  auf 128°-rot bzw. YZ-cut *LiNbO<sub>3</sub>*. Durch einen polynominellen Fit 2. Ordnung konnten zwei einfache Gleichungen (4.1 und 4.2) zur temperaturabhängigen Schallgeschwindigkeit bestimmt werden:

$$v_{128^\circ\text{-rot}} = 3958,96706 \frac{\text{m}}{\text{s}} - 0,04 \frac{\text{m}}{\text{s} \cdot \text{K}} \cdot T - 5,26755 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}}{\text{s} \cdot \text{K}^2} \cdot T^2 \quad (4.1)$$

$$v_{YZ-cut} = 3492,35893 \frac{\text{m}}{\text{s}} - 0,02446 \frac{\text{m}}{\text{s} \cdot \text{K}} \cdot T - 7,39024 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}}{\text{s} \cdot \text{K}^2} \cdot T^2 \quad (4.2)$$

Durch die Umrechnung von gemessenen Raumtemperatur-Resonanzfrequenzen auf entsprechende Werte bei anderen Temperaturen und dem Vergleich mit Messungen an weiteren Proben konnte die Konsistenz der aufgestellten Gleichungen bestätigt werden. Die Nachregelung von Anregungs- und Detektionsfrequenz erfolgte in den weiteren Experimenten über diesen Fit.

## 4.2 Temperaturänderungen durch Oberflächenwellen

Die Untersuchung druckabhängiger Effekte durch das Anlegen einer Oberflächenwelle erfordert oft sehr hohe Leistungen an den IDT. Gerade im Bereich großer Dämpfung ergibt sich damit auch eine entsprechend hohe Leistungsabgabe an das Kristall- oder Dünnschichtsystem. Typische Leistungen von  $P_{IDT} = 30$  dBm (entsprechend 1,0 W) und einer maximalen Dämpfung von bis zu  $\Gamma_{max} = 40$  dB über Filme von  $l = 4$  mm Länge ergeben damit eine Verlustleistung von  $P_V = 0,9999$  W, die fast vollständig in Wärme umgewandelt wird. Durch den Aufbau des verwendeten Probenhalters (siehe Kapitel 3) wurde bereits ein guter thermischer Kontakt der Probe zum Temperatursensor hergestellt. Gerade im Bereich kurzer Pulse mit Längen von wenigen Mikrosekunden können sich hier jedoch deutliche Differenzen zwischen Proben- und Sensortemperatur ergeben. Sogar Temperaturdifferenzen auf der Probe selbst können auftreten.

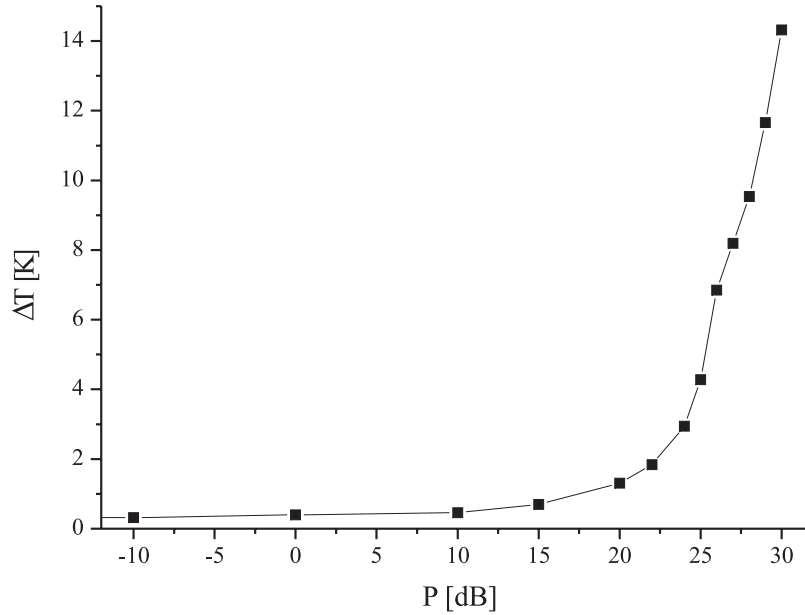
Für eine erste grobe Abschätzung der Größenordnung die für eine Erwärmung eines  $\text{LiNbO}_3$ -Chips anzunehmen ist, wurde auf einen OFW-Chip senkrecht zur Ausbreitungsrichtung ein Platin-Streifen mit Abgriffen für eine 4-Punkt-Messung aufgebracht. Eine Kalibrierung für Aufwärm- und Abkühlvorgang im Kryostaten erbrachte im Bereich von  $T = 40$  K bis 160 K in guter Näherung eine lineare Abhängigkeit des Widerstands von der Temperatur. Durch einen linearen Fit an die Messkurven in diesem Bereich konnte somit bei weiteren Messungen die Temperatur des Platin-Sensors aus den Widerstandswerten bestimmt werden:

$$T_{\text{aufwärmen}} = -595,07 \text{ K} + R \cdot 1749,81 \text{ K}/\Omega \quad (4.3)$$

$$T_{\text{abkühlen}} = -563,34 \text{ K} + R \cdot 1680,12 \text{ K}/\Omega \quad (4.4)$$

Weitere Widerstandsmesskurven beim Aufwärmen und Abkühlen der Probe wurden mit angelegtem Hochfrequenzsignal bei verschiedenen Leistungen aufgenommen, der gemessene Widerstand wurde in entsprechende Temperaturwerte umgewandelt. Für eine Leistung von  $P_{IDT} = 30$  dBm ergibt sich im linearen Bereich des Widerstandsfits

von  $T = 40$  K bis 160 K eine Erwärmung von ca.  $\Delta T = 15$  K durch die Oberflächenwelle. In Abbildung 4.2 ist die zusätzliche Erwärmung des Chips durch die Oberflächenwelle in Abhängigkeit von der eingebrachten Leistung bei einer Grundtemperatur von  $T_0 = 100$  K zu sehen.



Abbildungung 4.2: Temperaturdifferenz zwischen VTI-Sensor und Pt-Sensor auf dem Chip bei verschiedenen Leistungen bei einer VTI-Sensortemperatur von  $T_0 = 100$  K

Um das zeitliche Verhalten der Temperaturänderungen kennen zu lernen, wurde im nächsten Schritt der Ein- und Ausschaltvorgang des Hochfrequenzsignals ( $P_{IDT} = 30$  dBm) zeitaufgelöst betrachtet. In Abbildung 4.3 a) erkennt man, dass neben der Erhöhung der Proben temperatur durch das HF-Signal, die bereits nach  $\Delta t = 30$  s um  $\Delta T = 12$  K angestiegen ist, auch eine Erhöhung der Temperatur am Probenstab-Sensor messbar ist. Diese ist eindeutig mit dem Oberflächenwellensignal korreliert.

Da die Messungen ohne Gasfluss im VTI durchgeführt wurden und damit Zufuhr und Abfuhr von Wärme kaum möglich waren, führte die eingestrahelte Leistung zu einer langsamen aber dennoch merklichen Erwärmung des gesamten Probenstabs. Zur Abschätzung der Zeitkonstanten wurde hier wiederum ein Fit aufgestellt, für den als Ansatz eine exponentielle Zunahme bzw. Abnahme der Temperatur der Probe und des Probenstabs angenommen wurde. Für die Probe trägt neben dem Oberflächenwellensignal auch die erhöhte Probenstabtemperatur zur Erwärmung bei und wurde im Fit ebenfalls berücksichtigt:

$$\Delta T_{VTI-aufwärmen} = -5,5 \cdot e^{-\frac{t}{40}} \text{ K} \quad \Delta T_{VTI-abkühlen} = +1,8 \cdot e^{-\frac{t}{18}} \text{ K} \quad (4.5)$$

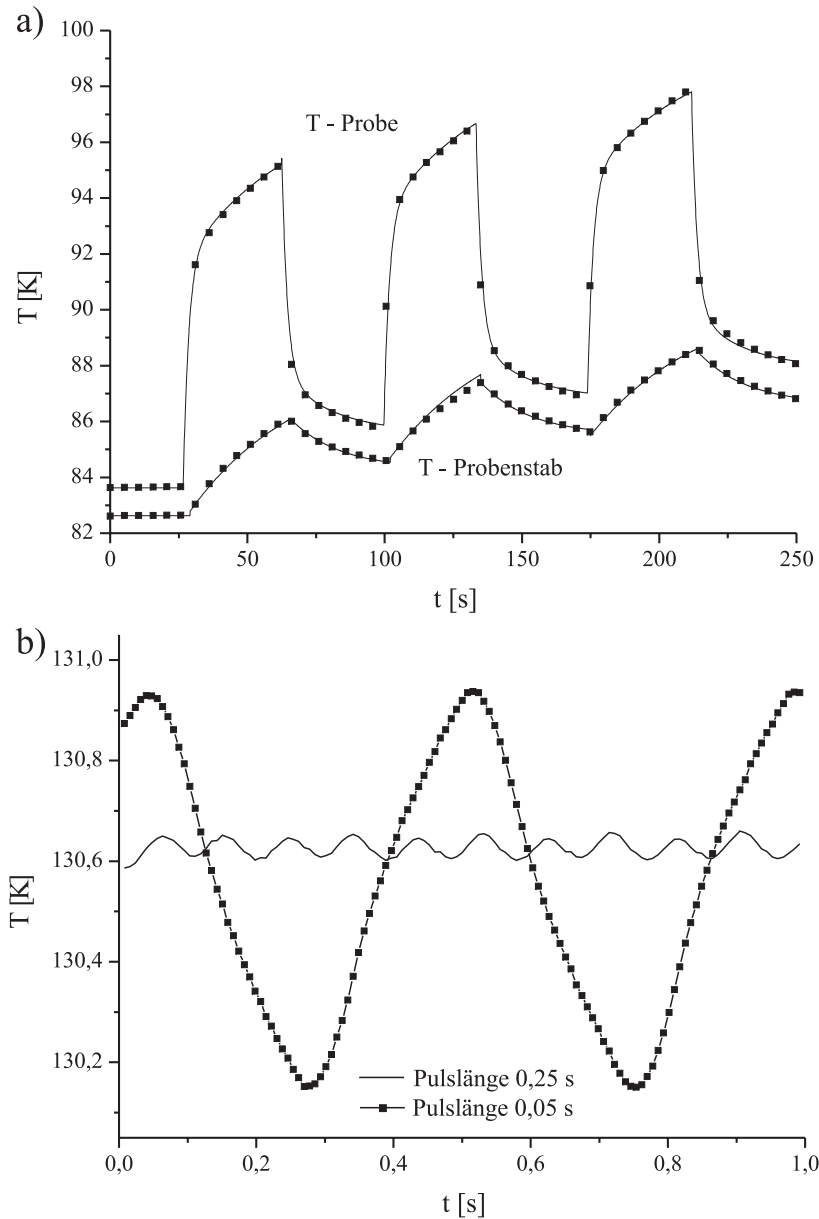


Abbildung 4.3: a) An- und Abschalten eines konstanten Hochfrequenzsignals, das neben der Änderung der Probentemperatur selbst auch Einfluss auf die Temperatur des Probenstabs zeigt (Symbole entsprechen Messwerten, Linien sind Fitdaten). b) Zeitauflöste Messung der Erwärmung einer Probe bei Pulslängen von  $p = 0,25$  s (Linie mit Symbolen) und  $p = 0,05$  s (durchgezogene Linie)

$$\Delta T_{Probe-aufw\u00e4rmen} = -8 \cdot e^{-\frac{t}{2}} \text{ K} + \Delta T_{VTI-aufw\u00e4rmen} \quad (4.6)$$

$$\Delta T_{Probe-abk\u00fchlen} = +8 \cdot e^{-\frac{t}{2}} \text{ K} + \Delta T_{VTI-abk\u00fchlen} \quad (4.7)$$

Weitere zeitaufgel\u00f6ste Messungen wurden mit einem Digitalmultimeter mit internem Speicher durchgef\u00fchrt. Bei Pulsl\u00e4ngen von  $p = 0,25 \text{ s}$  ( $P_{IDT} = 30 \text{ dBm}$ ) waren noch Temperaturdifferenzen von etwa  $\Delta T = 1 \text{ K}$  zu erkennen. Bei  $p = 0,05 \text{ s}$  ist die Temperatur\u00e4nderung bereits kleiner als  $\Delta T = 0,1 \text{ K}$  (Abbildung 4.3 b)). N\u00e4hert man die Temperaturzunahme wieder \u00fcber eine Exponentialfunktion an, so ergeben sich hier Zeitkonstanten von etwa  $\tau = 0,04 \text{ s}$ .

Zusammenfassend zeigen diese Messungen, dass gerade bei der Anregung von Oberfl\u00e4chenwellen mit hohen Leistungen eine starke Erw\u00e4rmung der Probe zu erwarten ist. Entsprechend muss bereits bei den Messungen ein besonderes Augenmerk auf die Proben temperatur gelegt werden. Bei der Auswertung der Daten muss bei allen Effekten die M\u00f6glichkeit eines gro\u00dfen Temperatureinflusses in Betracht gezogen werden.



# Kapitel 5

## Messungen an $LaCaMnO_3$

### 5.1 Strukturelle Untersuchungen

Zur Untersuchung von  $LaCaMnO_3$ -Dünnschichtsystemen verwendet man als Substrat üblicherweise  $SrTiO_3$ . Die Fehlanpassungen auf der c-Achse mit unter 1 % ermöglichen hierbei sehr homogene Schichten. Das für Anwendungen mit Oberflächenwellen benötigte Substrat sollte deshalb neben einem großen Kopplungskoeffizienten zwischen mechanischer und elektrischer Welle eine möglichst geringe Gitterfehlanpassung aufweisen. Sowohl  $LaCaMnO_3$  als auch  $SrTiO_3$  und  $LiNbO_3$  besitzen Perowskitstruktur, die Gitterparameter von  $LiNbO_3$  zeigen jedoch eine größere Abweichung, in Tabelle 5.1 sind die entsprechenden Werte zusammengefasst. Zur Anwendung kamen die beiden Kristallschnitte 128°-rot und YZ-cut von  $LiNbO_3$  auf denen die Ausbreitung von Rayleighwellen möglich ist.

Material	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$\frac{a_x}{a_{LCMO}}$	$\frac{b_x}{b_{LCMO}}$	$\frac{c_x}{c_{LCMO}}$
(100) $SrTiO_3$	3,91	3,91	3,91	0,72	0,51	0,71
$LiNbO_3$	5,15	5,15	13,86	0,94	0,67	0,94
YZ- $LiNbO_3$	5,15	13,86	-	0,94	1,8	2,53
128°- $LiNbO_3$	5,15	6,21	-	0,94	0,81	1,14
$La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$	5,45	7,70	5,47	-	-	-

Tabelle 5.1: Vergleich der Strukturdaten der verwendeten Substrate zur Herstellung von  $LaCaMnO_3$ -Dünnschichtsystemen und der Daten von kristallinem  $LaCaMnO_3$  [Heinrich05]

Bei der Bestimmung der Oberflächenstruktur im Rasterelektronenmikroskop zeigte sich, dass die auf  $SrTiO_3$  abgeschiedenen Schichten eine sehr gleichmässige Oberfläche besitzen. Die Schichten auf  $LiNbO_3$  weisen eine eher rauhe Oberfläche auf. Diese ist bei den auf 128°-rot Substrat hergestellten Filmen zudem wesentlich unregelmässiger als

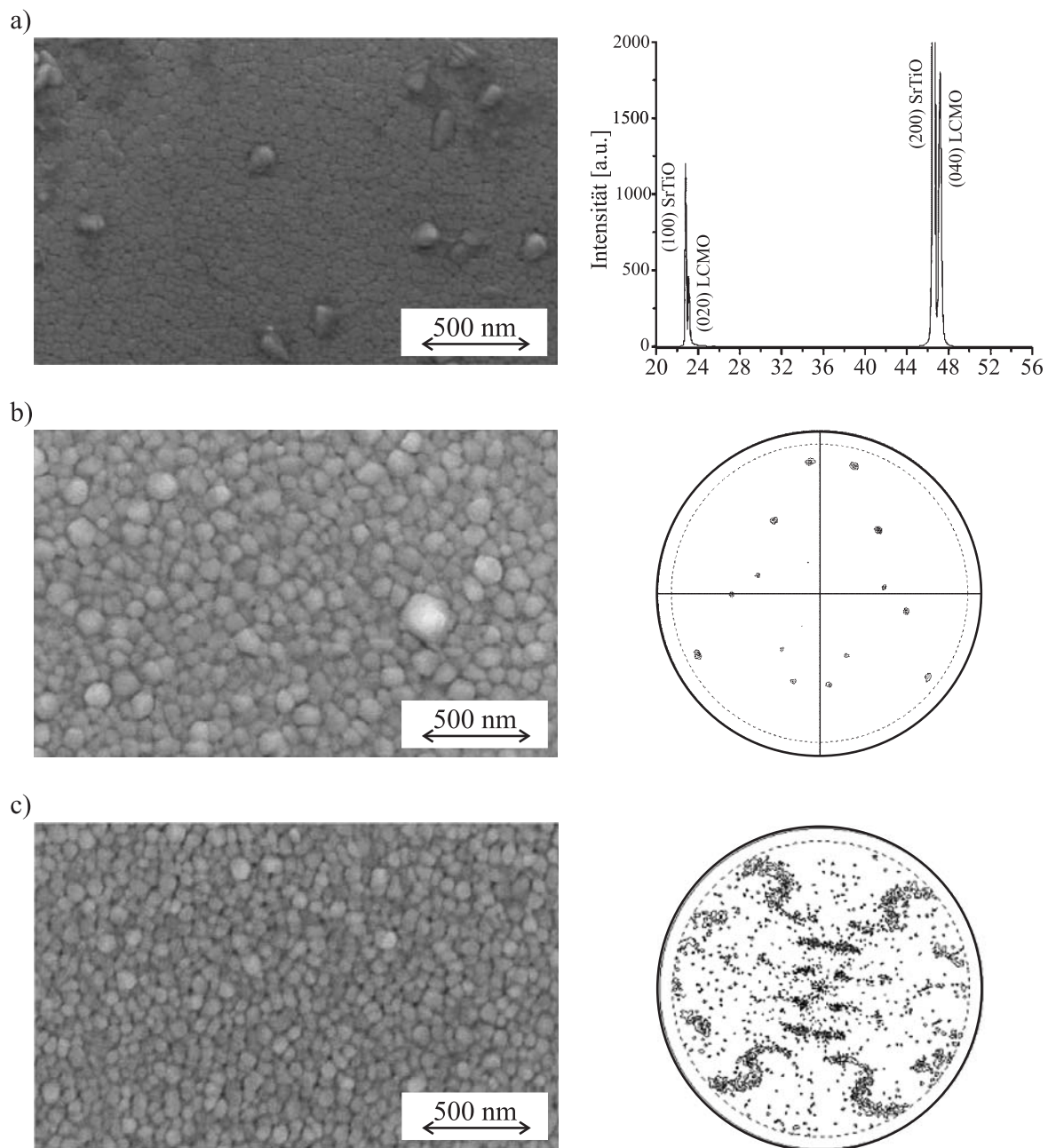


Abbildung 5.1: Rasterelektronen- und Röntgenuntersuchungen von  $LaCaMnO_3$  auf  
 a)  $SrTiO_3$ , b)  $128^\circ$ -rot  $LiNbO_3$  und c) YZ-cut  $LiNbO_3$

auf YZ-cut Substrat, die Korngrößen unterscheiden sich sehr deutlich. Bei der Röntgenuntersuchung konnte auf  $SrTiO_3$  das erwartete epitaktische Wachstum nachgewiesen werden. Im  $\Theta/2\Theta$ -Scan sieht man neben den charakteristischen Linien des Substrats nur zwei weitere Linien, die als (020)- und (040)-Reflexionen des  $LaCaMnO_3$  identifiziert werden können. Da bei den auf  $LiNbO_3$  abgeschiedenen Schichten keine eindeutige Struktur festgestellt werden konnte, erfolgte die Darstellung mit Polfiguren. Bei Proben auf  $128^\circ$ -rot Substrat ist eine klare Ordnung zu sehen (wenig Punkte im Poldiagramm), beim YZ-cut Substrat ist kaum mehr eine Ordnung in der Struktur zu erkennen (viele Punkte im Poldiagramm, siehe Abbildung 5.1).

### Widerstandsmessung an Filmen auf $SrTiO_3$

Zur Charakterisierung der hergestellten  $LaCaMnO_3$ -Dünnschichtsysteme wurde zunächst ein Dünnschichtsystem auf  $SrTiO_3$ -Substrat vermessen (siehe Abbildung 5.2). Der Metall-Isolator-Übergang der Probe lag bei etwa  $T_C = 235$  K, die Werte des spezifischen Widerstands von  $\rho = 50$  m $\Omega$ cm bei tiefen Temperaturen und annähernd 600 m $\Omega$ cm am Übergang stimmen gut mit Werten aus der Literatur (z.B. [Neumeier95]) überein. Auch die geringe Breite des Übergangs bestätigt die in den strukturellen Untersuchungen festgestellte hohe Qualität der Filme. Sowohl stöchiometrische Komposition als auch die gemessenen Widerstandswerte zeigen, dass der Ablationsprozess zu Dünnschichtsystemen hoher Güte führt.

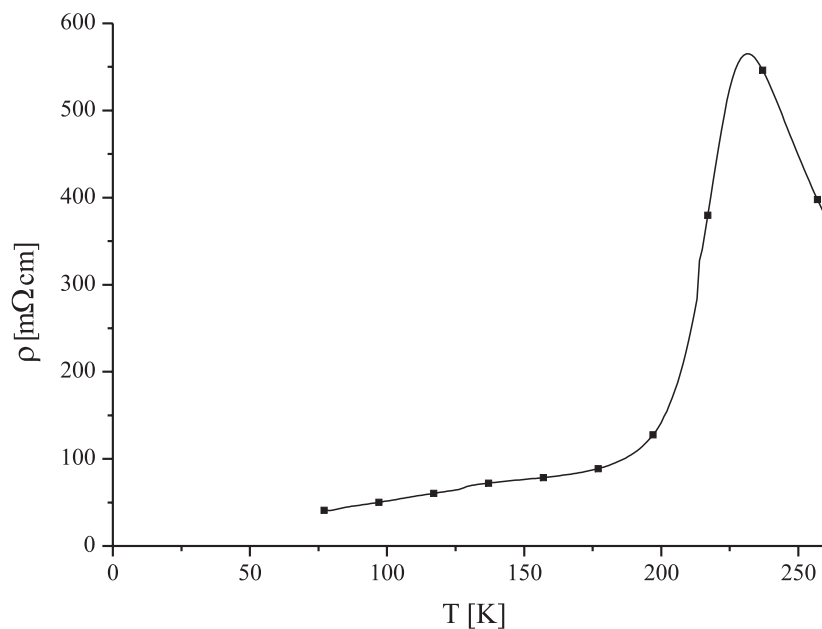


Abbildung 5.2: Spezifischer Widerstand von  $LaCaMnO_3$  auf einem Substrat aus  $SrTiO_3$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

## 5.2 Widerstands- und Dämpfungsmessungen

Die Messungen zu temperaturabhängigen Widerstandsänderungen von Filmen auf  $LiNbO_3$  wurden an zwei Proben (128°-rot bzw. YZ-cut  $LiNbO_3$ ) durchgeführt. Auf dem Substrat befindet sich bei beiden ein langer und schmaler  $LaCaMnO_3$ -Streifen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Oberflächenwelle. Dieser ist mit Goldkontakten für eine 4-Punkt-Messung versehen (siehe Abbildung 5.3). Mit dieser Geometrie können Einflüsse der Oberflächenwelle auf den Stromfluss der DC-Messung weitestgehend verhindert werden.

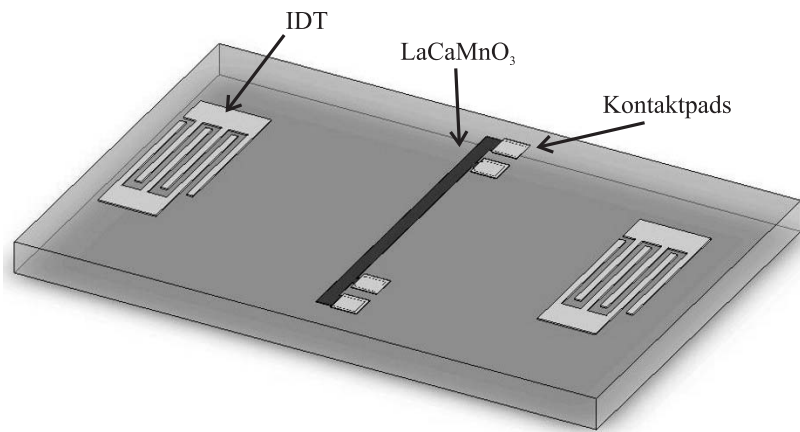


Abbildung 5.3: Probengeometrie mit Hallbar senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Oberflächenwelle, Einflüsse der Welle auf den Stromfluss der DC-Messung können so weitgehend verhindert werden.

Bei der DC-Charakterisierung der Probe auf 128°-rot  $LiNbO_3$  konnte der Metall-Isolator-Übergang bei  $T_C = 210$  K festgestellt werden, die Übergangstemperatur liegt damit nur ca. 30 K unter den Literaturwerten für Einkristalle. Die Leitfähigkeit im Bereich tiefer Temperaturen erreicht ebenfalls Werte, die typisch für Einkristalle sind. Der Übergang selbst ist jedoch wesentlich breiter, das Widerstandsmaximum ist stark erniedrigt. Beim Anlegen eines Magnetfeldes nimmt der Widerstand wie erwartet ab, der Übergang wird zu höheren Temperaturen verschoben. Mit Gleichung 2.35 ergibt sich ein Magnetowiderstand von  $MR_0 = 68\%$  (siehe Abbildung 5.4 a)).

Die Probe auf YZ-cut  $LiNbO_3$  zeigt ein stärker beeinträchtigtes Verhalten im Widerstand. Die Übergangstemperatur liegt bei nur  $T_C = 150$  K. Der Widerstand ist im Vergleich zur Probe auf 128°-rot Substrat um etwa einen Faktor 20 höher. Der Magnetowiderstand ist mit  $MR_0 = 80\%$  größer und die Widerstandsabnahme durch das angelegte Magnetfeld ist auch bei tiefen Temperaturen schon sehr ausgeprägt vorhanden (siehe Abbildung 5.4 b)). Dieses Verhalten lässt sich durch eine starke kristalline Unordnung bei ebenfalls hoher Dissorientierung der Spins erklären, die erst im starken

Magnetfeld aufgehoben wird.

Gleichzeitig erfolgte eine temperatur- und magnetfeldabhängige Transmissionsmessung mit einer gepulsten Oberflächenwelle, so dass ein Vergleich zu den durch Korngrenzen und andere Filminhomogenitäten beeinflussten 4-Punkt-Messungen möglich ist. Berechnet man aus dem DC-Widerstand der Probe mit den geometrischen Abmessungen des Films die Flächenleitfähigkeit  $\sigma$ , so kann mit Gleichung 2.14 die Dämpfung der Welle pro Längeneinheit berechnet werden. Zum Vergleich bestimmt man aus dem Transmissionsverhalten die Dämpfung:

$$\Gamma = -\frac{S_{21}[dB]}{l \cdot 10 \cdot \log e} \quad (5.1)$$

Dabei ist  $l$  die Länge des Films im Schallpfad und  $S_{21}$  die Größe des transmittierten Signals. Die Werte der Dämpfung aus den beiden Messmethoden sind in Abbildung 5.5 für beide Proben gegen die Temperatur angetragen.

In Gleichung 2.14 sind neben dem Wellenvektor  $k = \frac{2\pi}{\lambda_{SAW}}$ , der die frequenzabhängige Dämpfung des Substrats beschreibt, der Kopplungskoeffizient und die kritische Leitfähigkeit enthalten. Beide Werte können zur Anpassung der Kurven verwendet werden. Das Auftreten einer Doppelpeakstruktur bei der Probe auf 128°-rot  $LiNbO_3$  kann mit einer Leitfähigkeitsänderung über den kritischen Wert  $\sigma_m$  hinaus erklärt werden (siehe z.B. [Wixforth87]). Als charakteristischer Wert in den Messkurven kann die Lage dieser beiden Dämpfungsmaxima im Temperaturdiagramm herangezogen werden. Die kritische Leitfähigkeit  $\sigma_m$  wird über die Leitfähigkeit der DC-Messung an den Stellen der Maxima bestimmt.

Durch das Anpassen der berechneten Dämpfungskurve an die gemessene ergeben sich die Werte  $\sigma_m = 0,00025 \Omega_{\square}^{-1}$  und  $K^2 = 3,8$ . Zusätzlich musste eine weitere parasitäre Parallelleitfähigkeit  $\sigma_{par} = 0,0006 \Omega^{-1}$  hinzugenommen werden. Die berechneten Werte können nicht nur Lage, Form und Größe des Doppelpeaks und der gesamten Dämpfungsfunktion wiedergeben, auch die Dämpfungsabnahme im Magnetfeld wird korrekt wiedergegeben. Für die Probe auf YZ-cut  $LiNbO_3$  ergeben sich Werte von  $\sigma_m = 0,00009 \Omega_{\square}^{-1}$  und  $K^2 = 0,4$ .

Im Vergleich zu Literaturwerten (z.B. [Rotter99]) sind sowohl die Ergebnisse für  $K^2$  als auch die für  $\sigma_m$  zu groß. Die um einen Faktor von 100 (128°-rot  $LiNbO_3$ ) bzw. 10 (YZ-cut  $LiNbO_3$ ) erhöhten Werte von  $K^2$  geben damit konsistent die große Dämpfung über den gesamten Film wieder. Statt einer erwarteten Dämpfung von  $\Gamma = 0,2$  dB liegt diese tatsächlich bei etwa  $\Gamma = 40$  dB.

Erklärt werden können diese Abweichungen von den theoretischen Werten mit einer dünnen, leitfähigen Schicht auf der gesamten Probe, die während des Ätzzvorgangs nicht entfernt wurde. Durch die hohen Kontaktwiderstände und aufgrund unzusammenhängender leitfähiger Restkörner kann die Schicht über den DC-Widerstand nicht mehr nachgewiesen werden. Der Wechselwirkungsbereich der Oberflächenwelle erstreckt sich

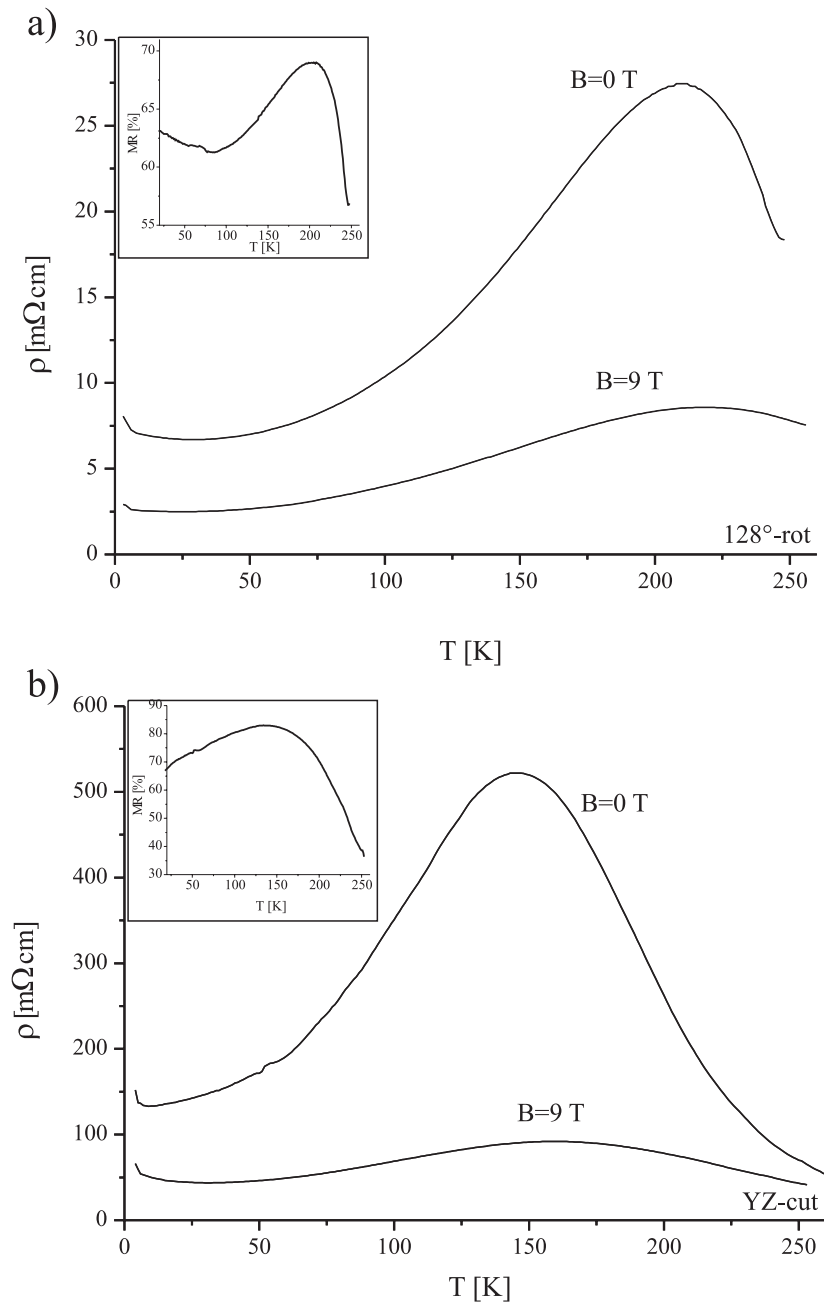


Abbildung 5.4: Spezifischer Widerstand von  $\text{LaCaMnO}_3$  auf a) 128°-rot und b) YZ-cut- $\text{LiNbO}_3$  bei  $B = 0$  T und  $B = 9$  T (kleines Bild: Magnetowiderstand  $MR_0$  nach Gleichung 2.35)

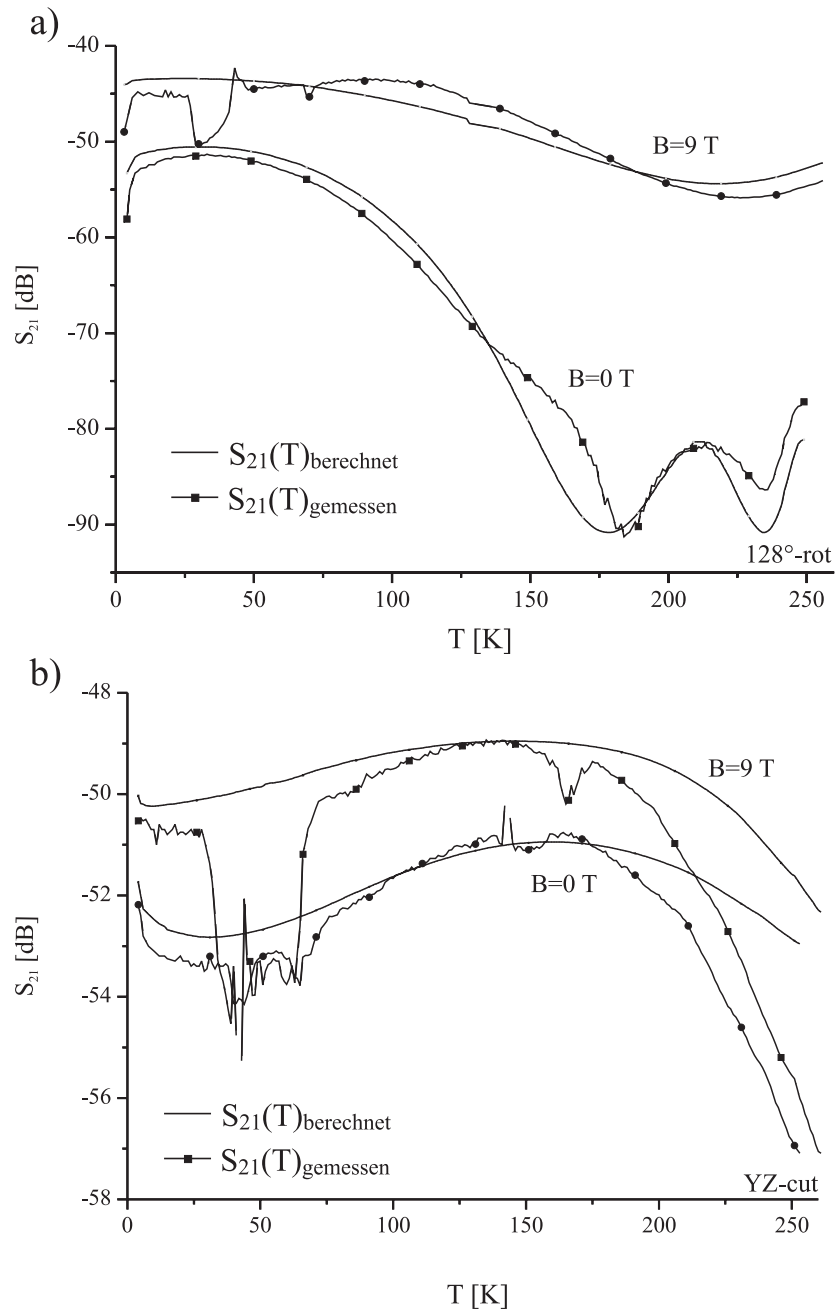


Abbildung 5.5: Dämpfung der akustoelektrischen Welle auf a) 128°-rot und b) YZ-cut-Substrat bei  $B = 0$  T und  $B = 9$  T, berechnet aus dem temperaturabhängigen Widerstandsverlauf nach Gleichung 2.14 (durchgezogene Linien) und den Transmissionmessungen (Linien mit Symbolen).

damit auf einen weit größeren Bereich als den in den Rechnungen angenommenen, maximal also die gesamte ursprünglich bedeckte Substratoberfläche, die Dämpfung ist kleiner. Wird ein zusätzlicher Beitrag dieses Bereichs zur DC-Leitfähigkeit der 4-Punkt-Messstrecke angenommen, so ist die angenommene Geometrie nicht korrekt. Die erhöhte kritische Leitfähigkeit kann dann mit einer ebenfalls zu hoch angesetzten Flächenleitfähigkeit erklärt werden.

### 5.3 Akustoelektrischer Effekt

Zur Messung des akustoelektrischen Effekts wurde eine Probe mit einem langen und dünnen Hallbar, ausgerichtet in Richtung der Wellenausbreitung, verwendet. An dessen Enden wird die akustoelektrische Spannung bzw. der akustoelektrische Strom abgegriffen. Um Änderungen im Dämpfungsverhalten des Films vermessen zu können sollte der Wechselwirkungsbereich möglichst groß sein, dazu werden neben dem Hallbar weitere LCMO-Streifen auf dem Substrat belassen. Diese stehen nicht in elektrischem Kontakt mit dem Hallbar, beeinflussen aber dennoch die Oberflächenwelle (siehe Abbildung 5.6).

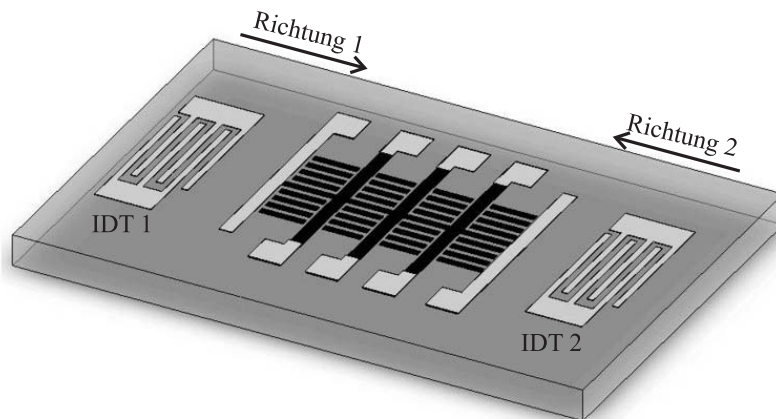


Abbildung 5.6: Langer, dünner Hallbar zur Messung des akustoelektrischen Effekts, die seitlichen Balken parallel zum Hallbar erhöhen den Wechselwirkungsbereich der Oberflächenwelle mit dem Dünnschichtsystem und ermöglichen die gleichzeitige Messung der Transmission.

Bei Messungen der Magnetfeldabhängigkeit des spezifischen Widerstandes ergibt sich für diese Probe eine Übergangstemperatur bei  $T_{C(B=0\text{ T})} = 233\text{ K}$ . Für ein Magnetfeld von  $B = 8\text{ T}$  erhält man einen Magnetowiderstand von bis zu  $MR_0 = 83\text{ \%}$  (siehe Abbildung 5.7).

Der akustoelektrische Effekt an dieser Probe wurde in offener Geometrie vermessen, die Messungen wurden mit einem DC-Multimeter vorgenommen. In diesem Aufbau ist



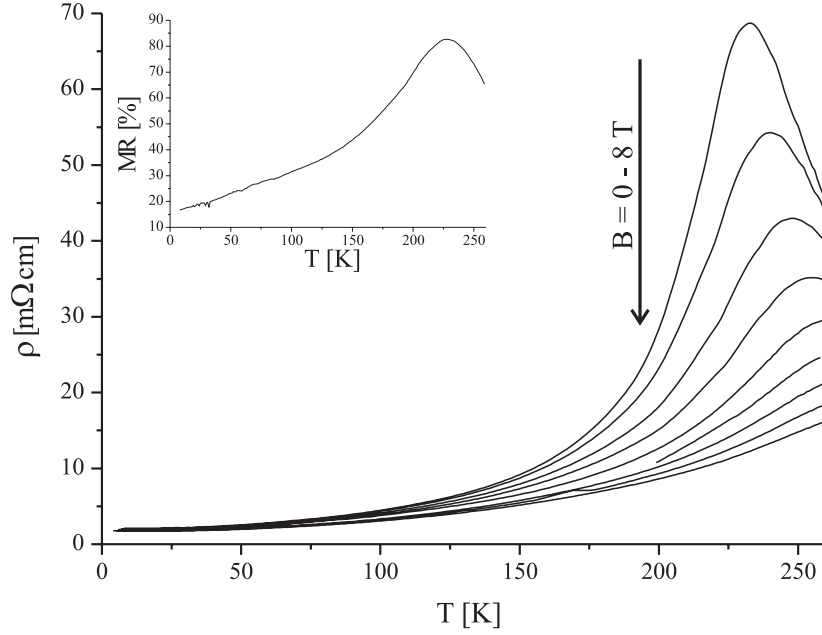


Abbildung 5.7: Spezifischer Widerstand der Probe zur Messung des akustoelektrischen Stroms in Abhängigkeit von der Temperatur. Im kleinen Diagramm ist der Magnetowiderstand bei 8 T dargestellt.

der akustoelektrische Strom  $j_{ae} = 0$ . Damit kann Gleichung 2.29 nach  $E_l$  aufgelöst werden. Man erhält die akustoelektrische Spannung  $V_{ae}$  als Integral des longitudinalen elektrischen Feldes über die Länge  $l$  der Schicht:

$$V_{ae} = \int_0^l E_l dz = \int_0^l \frac{j_{ae}}{\sigma} dz = -\frac{1}{\sigma} \int_0^l \frac{\mu I \Gamma}{v} + \Gamma I \frac{\epsilon_{zz}}{p_{zz}} (\Pi_{zzzz} - \tau \Pi_{zzyy}) dz \quad (5.2)$$

Mit der Intensität als einziger über den Ort  $z$  variierenden Größe  $I(z) = -I_0/\Gamma \cdot e^{-\Gamma z}$  erhält man nach der Integration für die akustoelektrische Spannung:

$$V_{ae} = \left[ \frac{\mu}{v} + \frac{\epsilon_{zz}}{p_{zz}} (\Pi_{zzzz} - \tau \Pi_{zzyy}) \right] I_0 (1 - e^{-\Gamma l}) \quad (5.3)$$

Vergleichsmessungen mit dem akustoelektrischen Strom in kurzgeschlossener Geometrie zeigen qualitativ identische Ergebnisse, die Messsignale waren aber durch die hochohmige 2-Punkt-Messstrecke wesentlich kleiner. Der bereits bei [Ilisavskii01] beschriebene Effekt eines anomalen akustoelektrischen Effekts konnte auch auf dieser Probe gefunden werden.

Wird an den IDT 1 der Probe eine Hochfrequenzspannung zur Anregung einer Oberflächenwelle in Richtung 1 angelegt, so ergibt sich ein akustoelektrischer Effekt wie er mit den Ergebnissen anderer Arbeiten vergleichbar ist (z.B. [Rotter99]). Das Maximum der Spannung wird im Bereich von  $T_C$  erreicht. Dies kann durch eine erhöhte Dämpf-

fung und damit einem erhöhten Energieübertrag an das Elektronensystem in diesem Bereich erklärt werden (Abbildung 5.8 a)). Über das Ohmsche Gesetz kommt es durch das Widerstandsmaximum bei  $T_C$  zu einer weiteren Anhebung der Spannung beim Phasenübergang. Das negative Vorzeichen der akustoelektrischen Spannung zeigt, dass Löcherleitung vorliegt.

Durch Anlegen eines Hochfrequenzsignals an IDT 2 und der Anregung einer Oberflächenwelle in Richtung 2 findet man nicht wie erwartet eine Umkehr des Vorzeichens in der gemessenen Spannung. Im Bereich von  $T_C$  ergibt sich hier zwar wie erwartet eine positive Spannung, unterhalb der Übergangstemperatur nimmt die akustoelektrische Spannung jedoch auch negative Werte an (Abbildung 5.8 a)).

Wie im theoretischen Teil beschrieben können bei Materialien in denen Druck zu einer Änderung der Leitfähigkeit führt zusätzliche Beiträge zum akustoelektrischen Effekt entstehen. Nach Gleichung 2.33 sind diese unabhängig von der Richtung der Oberflächenwelle. Neben Dämpfung und Intensität der Welle gehen nur Materialkonstanten ein. Die Stromrichtung wird nur durch die Vorzeichen der piezoelektrischen Konstante  $p_{33}$  und der Druckabhängigkeit in der Leitfähigkeit  $\Pi_{zzzz}$  und  $\Pi_{zzyy}$  bestimmt.

Nimmt man für die akustoelektrische Spannung nur die beiden bisher behandelten Komponenten an, einen durch das elektrische Feld der Welle hervorgerufenen Anteil  $V_E$  und einen durch den mechanischen Druck der Welle induzierten Anteil  $V_p$ , so kann man die Spannung entsprechend aufteilen:

$$V_{ae} = V_E + V_p \quad (5.4)$$

Die Umkehr der Laufrichtung der Oberflächenwellen ergibt für die beiden Teile der akustoelektrischen Spannung folgende Gleichungen:

$$V_{E(Richtung\ 1)} = -V_{E(Richtung\ 2)} \quad \text{und} \quad V_{p(Richtung\ 1)} = V_{p(Richtung\ 2)} \quad (5.5)$$

Elektrischer und druckabhängiger Anteil des akustoelektrischen Effekts können mit den Gleichungen 5.4 und 5.5 aus dem für beide Richtungen bestimmten akustoelektrischen Effekt bestimmt werden:

$$V_p = \frac{1}{2} (V_{ae(Richtung\ 1)} + V_{ae(Richtung\ 2)}) \quad (5.6)$$

$$V_e = \frac{1}{2} (V_{ae(Richtung\ 1)} - V_{ae(Richtung\ 2)}) \quad (5.7)$$

In Abbildung 5.8 b) sind die aus der akustoelektrischen Spannung für beide Ausbreitungsrichtungen berechneten Werte für die vom elektrischen Feld und vom Druck abhängigen Anteile zu sehen. Der vom elektrischen Feld der Welle abhängige Anteil zeigt

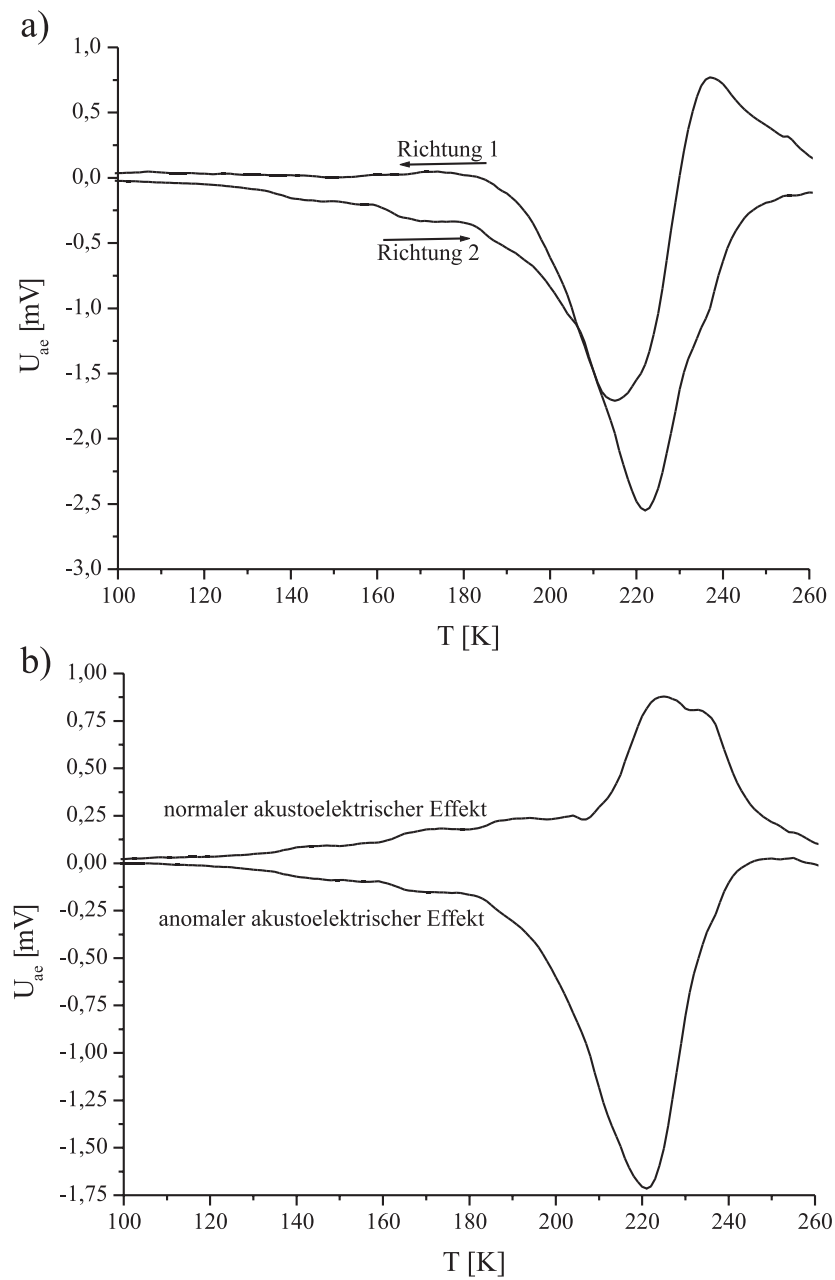


Abbildung 5.8: Akustoelektrische Spannung in Abhängigkeit von der Temperatur in den beiden Ausbreitungsrichtungen der Oberflächenwelle (a), sowie die Aufteilung in normalen und anomalen akustoelektrischen Effekt (b)

wie erwartet im Temperaturverhalten ein Maximum bei  $T_C$ . Beim druckabhängigen Anteil liegt das Maximum unterhalb von  $T_C$ , die maximale Spannung ist annähernd doppelt so groß wie die des normalen Anteils. Da die beiden IDTs Unterschiede im Abstrahlungsverhalten zeigen, wurden bei der Berechnung von  $V_p$  und  $V_e$  die beiden Richtungen der Oberflächenwelle unterschiedlich gewichtet ( $V_{ae \text{ (Richtung 1)}} : V_{ae \text{ (Richtung 2)}} = 1 : 2$ ). Der Gewichtungsfaktor wurde so gewählt, dass beide Anteile des akustoelektrischen Effekts keinen Nulldurchgang zeigen. Beide Kurven sollen zudem eine möglichst geringe Substruktur aufweisen.

Hängt der akustoelektrische Effekt von der Richtung der Oberflächenwelle ab, so kann durch die gleichzeitige Anregung von Oberflächenwellen in beiden Richtungen mit identischer Leistung der akustoelektrische Effekt unterdrückt werden. Das Verhältnis der Anregungsleistung zwischen den dazu benötigten Oberflächenwellen gibt dann die Gewichtungsfaktoren an. Bei dem hier auftretenden druckinduzierten anomalen akustoelektrischen Effekts kommt es auf Grund der Unabhängigkeit von der Ausbreitungsrichtung auch bei Stehwellen zu einem akustoelektrischen Signal.

Um  $j_p$  theoretisch zu bestimmen benötigt man nach Gleichung 2.33 eine Abschätzung für die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit  $\Pi_{zzzz}$  und  $\Pi_{zzyy}$ . Nach [Ilisavskii01] kann diese mit der Kompressibilität  $\kappa$  des Dünnschichtsystems aus der Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit des gesamten Systems bestimmt werden:

$$2\Pi_{zzyy} + \Pi_{zzzz} = -\frac{3}{\kappa} \frac{\partial \ln \sigma_0}{\partial P} \quad (5.8)$$

Untersuchungen zur Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit von  $LaCaMnO_3$  werden z.B. bei [Neumeier95] vorgestellt. Dabei wurde das Widerstandsverhalten eines  $LaCaMnO_3$ -Einkristalls in einer Druckzelle mit 4-Punkt-Messungen elektrisch untersucht. Es zeigt sich, dass  $T_C$  wie beim Anlegen eines Magnetfeldes hin zu höheren Temperaturen verschoben wird. Der maximale Widerstand nimmt mit steigendem Druck ab. Die druckabhängige Leitfähigkeit nimmt also zu (siehe Abbildung 5.9). Damit sind  $\Pi_{zzzz}$  und  $\Pi_{zzyy}$  nach Gleichung 5.8 negativ, mit einem Maximum in der Temperaturabhängigkeit knapp unterhalb von  $T_C$ . Als Maximalwert dafür erhält man ungefähr  $\partial \ln \sigma_0 / \partial P = 3,5 \text{ GPa}^{-1}$ . Mit einem Wert von  $\kappa^{-1} = 85 \text{ GPa}$  aus [Zhu00] und der Abschätzung, dass  $\Pi_{zzzz} \approx \Pi_{zzyy}$  ist, findet man für den Tensor  $\Pi$  Maximalwerte von ungefähr  $\Pi_{ij \text{ max}} = -300$ .

Eine genaue Größenabschätzung des druckabhängigen Anteils beim akustoelektrischen Effekt ist kaum möglich. Wichtigste Voraussetzung für das Auftreten dieses anomalen Effekts ist das Vorhandensein einer ausgezeichneten Richtung im Kristall, welche das Vorzeichen der Spannung definiert. Der maximale Effekt ist nur bei einer Orientierung dieser Richtung parallel zur elektrischen Messgeometrie zu finden. Da bei den vorliegenden Proben kein einkristallines Schichtsystem vorliegt, können die einzelnen Körner unterschiedliche Orientierungen besitzen. Bei Korngrößen im Bereich von

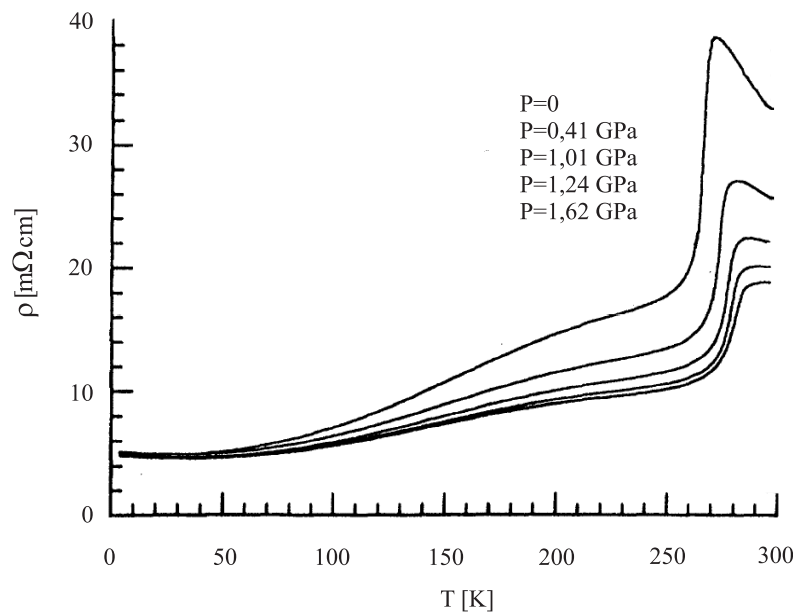


Abbildung 5.9: Spezifischer Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur bei unterschiedlichem hydrostatischem Druck in  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$  (nach [Neumeier95]).

$d_{Korn} = 50$  nm bis 100 nm besteht die Messgeometrie aus etwa  $10^7$  Einkristalle. Das Zustandekommen eines messbaren anomalen akustoelektrischen Effekts ist daher kaum vorherzusagen. Der tatsächliche Wert liegt zwischen dem aus Gleichung 2.33 bestimmten Maximalwert für eine einheitliche, parallele Kristallausrichtung und  $V_p = 0$  bei einer willkürlichen Anordnung der Körner mit beliebiger Ausrichtung.

### Akustoelektrischer Effekt unter Magnetfeldeinfluss

Die Messkurven zur Untersuchung der Abhängigkeit des akustoelektrischen Effekts vom Magnetfeld sind in Abbildung 5.10 zu sehen. Analog zu den Widerstandsmessungen kommt es auch hier zu einer Verschiebung von  $T_C$  hin zu höheren Temperaturen, die maximale akustoelektrische Spannung nimmt gleichzeitig ab. In beiden Richtungen können jedoch einige Auffälligkeiten festgestellt werden.

In Richtung 1 sind normaler und anomaler akustoelektrischer Effekt gleichgerichtet, entsprechend überlagern sich beide Signale zu einem maximalen Wert unterhalb von  $T_C$ . Das Magnetfeld führt auch hier zu einer Verschiebung von  $T_C$  hin zu höheren Temperaturen, zugleich bilden sich charakteristische Strukturen aus, die bei bestimmten Temperaturen auftreten und sich bei Änderungen des Magnetfelds nicht verschieben.

In Richtung 2 sind normaler und anomaler akustoelektrischer Effekt entgegengesetzt gerichtet. Da beide Maxima bei unterschiedlichen Temperaturen auftreten, ergibt sich ein Nulldurchgang des akustoelektrischen Effekts. Der negative Anteil der Spannung

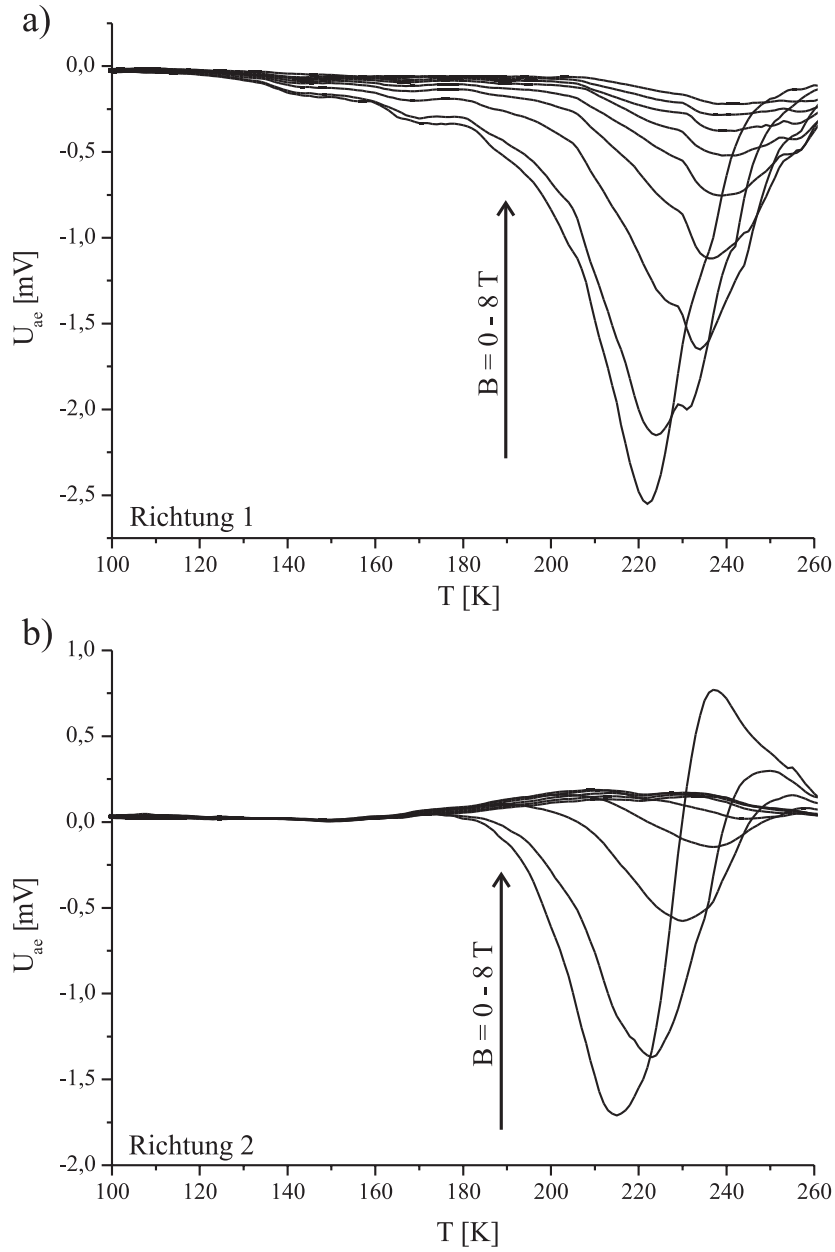


Abbildung 5.10: Akustoelektrische Spannung in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Magnetfeldern von  $B = 0 \text{ T}$  bis  $8 \text{ T}$  in den beiden Ausbreitungsrichtungen der Oberflächenwellen (Richtung 1 (a) und Richtung 2 (b))

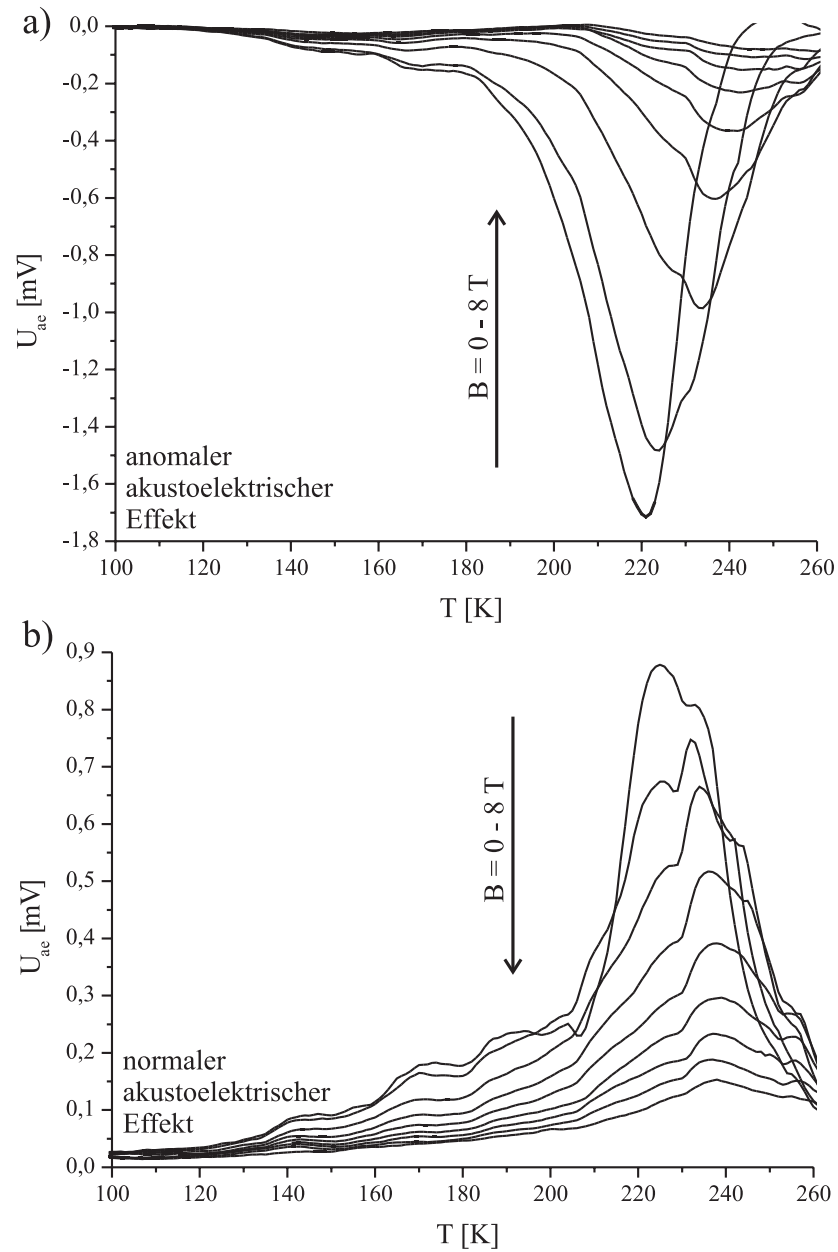


Abbildung 5.11: Anomaler (a) und normaler akustoelektrischer Effekt (b) in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Magnetfeldern von  $B = 0$  T bis 8 T

ist jedoch bereits ab einem Magnetfeld von  $B = 4$  T nicht mehr vorhanden, im Gegenzug erscheint mit wachsendem Magnetfeld im Temperaturbereich des Minimums der Messkurve mit  $B = 0$  T ein positives Spannungsmaximum ab Magnetfeldern  $B \geq 5$  T. Dieses geht mit weiter wachsendem Magnetfeld wieder zurück. Sowohl das Maximum des feldabhängigen Anteils als auch das des druckabhängigen Anteils beim akustoelektrischen Effekt verschieben sich im Magnetfeld hin zu höheren Temperaturen. Die Verschiebung ist beim normalen Anteil aber größer und entspricht den erwarteten Werten aus der Verschiebung im Widerstandsverhalten.

Auch in diesem Fall wurde zwischen den beiden Laufrichtungen wieder eine Gewichtung von 1 : 2 gewählt. Die Auswertung zeigt, dass die Verschiebung des elektrischen Anteils am akustoelektrischen Effekt nicht in der gleichen Weise vor sich geht wie die Verschiebung des Widerstandsmaximums unter Magnetfeldeinfluss (siehe Abbildung 5.11).

Durch das polykristalline Dünnschichtsystem können beim druckabhängigen akustoelektrischen Effekt unterschiedlich gerichtete Spannungen erzeugt werden. Der breite Übergangsbereich im Phasenübergang weist auf unterschiedliche Übergangstemperaturen und Eigenschaften der einzelnen Körner hin. Damit muss bei der Temperaturabhängigkeit  $V_p$  ein uneinheitliches Verhalten angenommen werden, selbst ein Nulldurchgang der Spannung bei Temperaturänderungen ist möglich.

### **Akustoelektrischer Effekt in Abhängigkeit von der Anregungsleistung**

Neben den Untersuchungen des akustoelektrischen Effekts im Magnetfeld wurde auch die Abhängigkeit von der Anregungsleistung und damit vom Druck auf das Dünnschichtsystem betrachtet. Für beide Laufrichtungen der Oberflächenwelle, sowie für den daraus berechneten normalen und anomalen akustoelektrischen Effekt skaliert die akustoelektrische Spannung mit der Leistung, die Position des Maximums bleibt konstant. Der Einfluss von Verspannungen der Oberfläche auf die druckabhängige Leitfähigkeitsänderung ist identisch mit der über das elektrische Feld induzierten Spannung. Da sich die Verspannungen in der Schicht im zeitlichen Mittel aufheben, kommt es nicht zu Veränderungen der Übergangstemperatur, wie dies beim Anlegen eines hydrostatischen Drucks der Fall ist.

## **5.4 Ortsaufgelöste Messungen**

Die Form der Widerstandsmesskurve am Metall-Isolator-Übergang in  $LaCaMnO_3$  kann erklärt werden durch die Koexistenz von metallischen und isolierenden Domänen im Bereich des Phasenübergangs. Auch die festgestellte Aufweitung des Übergangs bei einer Gitterfehlانپاسung des Substrats, wie hier beim  $LiNbO_3$ , kann diese Vermutung



stützen. Theoretische Modelle mit diesen Annahmen wie z.B. bei [Burgy01] können unter anderem auch das Auftreten des CMR erklären.

Wie bereits angesprochen bieten sich getaperte IDTs bei der Sensorik mit Oberflächenwellen als hervorragend geeignetes Instrument zur orts aufgelösten Detektion an. Betrachtet man die im  $LaCaMnO_3$ -Dünnschichtsystem auf  $LiNbO_3$  festgestellte feinkörnige Struktur mit Korngrößen von weniger als  $d_{Korn} = 100$  nm, so ist eine direkte Auflösung einzelner Körner nicht möglich. Liegt zwischen den Domänen jedoch eine Nahordnung vor, so wäre eine Detektion mit Oberflächenwellen denkbar. Auch makroskopische Änderungen über das Dünnschichtsystem, hervorgerufen z.B. durch eine Inhomogenität im Ablationsprozess der Schicht, können auf diese Weise vermessen werden.

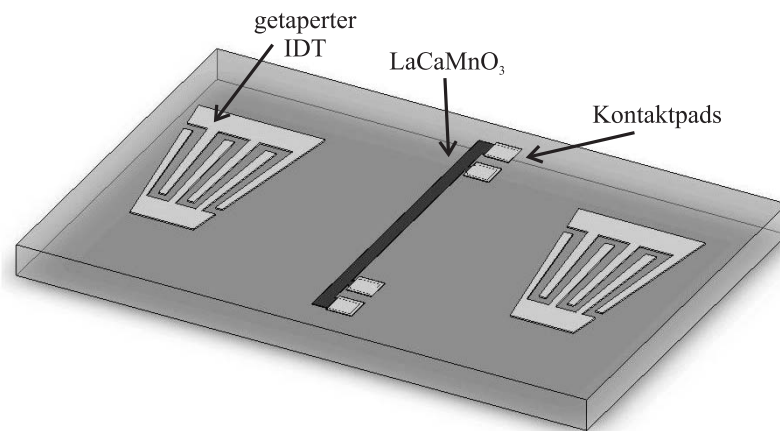


Abbildung 5.12: Probengeometrie mit Hallbar senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Oberflächenwelle und getaperten IDTs zu Bestimmung von Inhomogenitäten auf der Probe

Da sich bei vorhergehenden Messungen bereits Probleme mit der vollständigen Entfernung des  $LaCaMnO_3$  im Nassätzschritt ergeben haben, wurde hier bereits bei der Aufbringung des Dünnschichtsystems eine Schattenmaske aus  $LiNbO_3$  verwendet. Mit Hilfe des Netzwerkanalysators erfolgte die Aufnahme von Transmission und Phase über den gesamten Frequenzbereich der verwendeten IDTs. Temperaturabhängige Änderungen der Resonanzfrequenz(en) wurden hier erst in der Auswertung berücksichtigt. Nach dieser Bereinigung der Messdaten kann der Ort auf der Probe nach Gleichung 2.13 bestimmt werden. In Abbildung 5.12 ist die verwendete Probenstruktur dargestellt.

Abbildung 5.13 zeigt Phase bzw. Dämpfung der Oberflächenwelle in Abhängigkeit von Temperatur und Ort an zwei Proben. Bei der Phasenmessung an der eine Probe erkennt man, dass die temperaturabhängige Phasenverschiebung nicht einheitlich vor sich geht. Es ist eine lineare Abhängigkeit vom Ort zu erkennen. Mit anderen Methoden konnten jedoch keine Inhomogenitäten in der Probe gefunden werden. In der Dämpfungsmes-

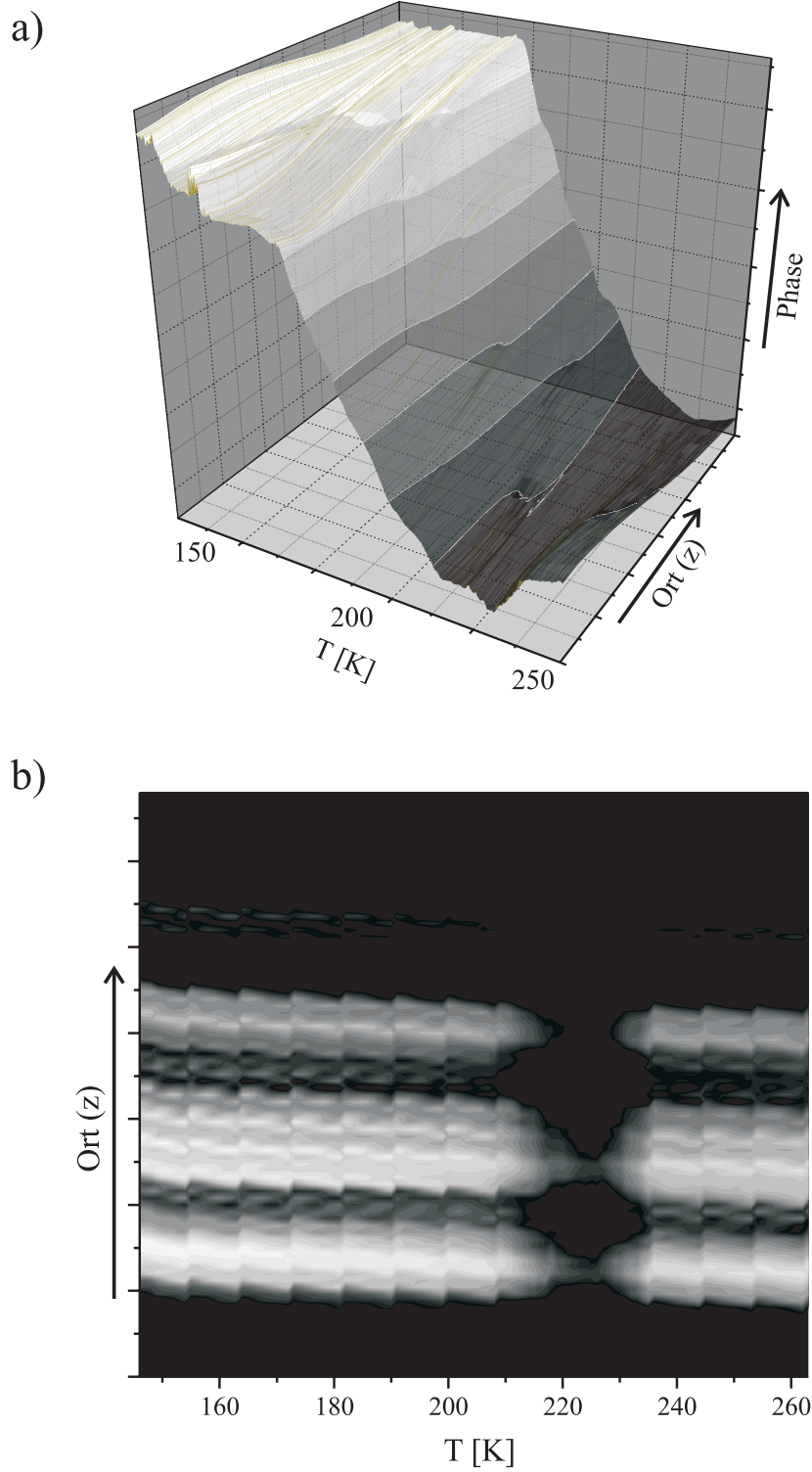


Abbildung 5.13: Temperaturabhängige, orts aufgelöste Messungen mit getaperten IDTs an zwei Proben: a) Messung der Phase des transmittierten Signals, b) Dämpfung des transmittierten Signals

sung an der zweiten Probe sind neben der frequenzabhängigen Substruktur des IDTs keine ortsabhängigen Effekte der Probe zu erkennen.

Mit Hilfe von Scanning Tunneling Spectroscopy wird bei [Becker02] gezeigt, dass am Metall-Isolator-Übergang Domänen mit metallischen und isolierenden Verhalten gleichzeitig existieren. Bei Erhöhung der Temperaturen konnte die Zunahme isolierender Bereiche bei gleichzeitiger Abnahme der metallischen Bereiche sichtbar gemacht werden. Die Untersuchung der Topografie der Proben ergab eine mittlere Korngröße von  $d_{Korn} = 57$  nm, für die elektronischen Domänen unterschiedlicher Leitfähigkeit ergibt sich eine mittlere Größe von  $d_{Domänen} = 21$  nm. Eine Verknüpfung zwischen topografischen und elektronischen Strukturen konnte hier nicht gefunden werden.

Die direkte Abbildung von Inhomogenitäten der erwarteten und mit anderen Methoden nachgewiesenen Größe in einem Dünnschichtsystem ist über eine ortsaufgelöste Sensorik mit Oberflächenwellen nicht möglich. Durch die Bestimmung der gemittelten Flächenleitfähigkeit im Vergleich mit der Leitfähigkeit aus DC-Widerstandsmessungen sind dennoch Einblicke in die Substrukturen der Probe möglich. Als Beispiel seien hier metallische Inseln in einer isolierenden Umgebung genannt, die nur über die Detektion mit Oberflächenwellen erkennbar sind.

Um temperaturabhängige Phasenänderungen auf der Probe und das frequenzabhängige Abstrahlungsverhalten der IDTs ausschließen zu können wären hier Messungen mit einer Vergleichsstrecke auf dem Chip selbst nötig, wie sie z.B. bei [Müller04] vorgestellt werden. Messungen an entsprechenden Strukturen zeigten bisher jedoch keine wesentlichen Verbesserungen der Ergebnisse.



# Kapitel 6

## Messungen an $V_2O_3$

### 6.1 Strukturelle Untersuchungen

Die Herstellung von einkristallinem  $V_2O_3$  ist in sehr hoher Qualität möglich. Die in Kapitel 2.3 beschriebenen strukturellen Änderungen am Phasenübergang führen jedoch beim Abkühlen solcher Proben oft zur Rissbildung. Der Phasenübergang konnte deshalb an einkristallinen Proben noch nicht reversibel untersucht werden. Um die Zerstörung des Kristalls zu verhindern werden oft nur Messungen unter Druck durchgeführt (siehe z.B. [Klimm97]).

Dünne  $V_2O_3$ -Schichten sind bislang immer polykristallin, die einzelnen Körner sind nicht mehr einheitlich ausgerichtet. Die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Kristalle können sich deutlich unterscheiden. An diesen Schichten ist beim Abkühlen jedoch keine Rissbildung festzustellen, zudem sind auch optische Messungen möglich. Gerade zur Untersuchung von  $V_2O_3$  mit Hilfe von Oberflächenwellen sind dünne Schichten prädestiniert. Allerdings muss hier ein piezoelektrisches Material als Substrat dienen.  $LiNbO_3$  ist aufgrund der guten Kopplung zwischen elektrischer und mechanischer Welle dazu besonders geeignet.

Bei der Herstellung von  $V_2O_3$ -Schichten mit üblichen Aufdampftechniken (siehe z.B. [Weissmann96]) ist trotz der Verwendung von speziell ausgewählten Substraten, z.B. mit Saphir bei einer Gitterfehlانpassung von unter 5 % oder mit Chromoxid-Pufferschichten bei einer Gitterfehlانpassung von weniger als 1 %, keine einheitliche Qualität der Schichten erreichbar. Im Gegensatz dazu können mit dem in Kapitel 3 beschriebenen Verfahren Schichten einheitlicher Qualität auf nahezu allen Substraten hergestellt werden [Nateprov05]. In Tabelle 6.1 ist ein Vergleich der Strukturdaten der verwendeten  $LiNbO_3$ -Substrate mit der metallischen und isolierenden Phase von  $V_2O_3$  zu sehen.

Die Proben wurden im Rasterelektronenmikroskop jeweils vor und nach dem Temper-schritt (siehe Kapitel 3) untersucht. Bei YZ-cut Substraten erkennt man Körner mit

Material	$a$ [Å]	$c$ [Å]	PM-Bereich		AFI-Bereich	
			$\frac{a_x}{a_{V_2O_3}}$	$\frac{c_x}{c_{V_2O_3}}$	$\frac{a_x}{a_{V_2O_3}}$	$\frac{c_x}{c_{V_2O_3}}$
$LiNbO_3$	5,15	13,86	1,04	0,99	1,03	0,99
YZ- $LiNbO_3$	5,15	13,86	1,04	0,99	1,03	0,99
128°- $LiNbO_3$	5,15	6,21	1,04	0,44	1,03	0,44
$V_2O_3$ PM	4,954	14,003	-	-	-	-
$V_2O_3$ AFI	5,000	13,990	-	-	-	-

Tabelle 6.1: Vergleich der Strukturdaten der verwendeten  $LiNbO_3$ -Substrate sowie der paramagnetisch metallischen und der antiferromagnetisch isolierenden Phasen von  $V_2O_3$  [Heinrich05], [Weissmann96]

einer Größe von etwa 200 nm (siehe Abbildung 6.1 a)). Durch das Tempern der Probe heben sich diese Körner deutlicher voneinander ab, es kommt zum Teil auch zur Rissbildung zwischen den Körnern. Auf 128°-rot  $LiNbO_3$  zeigen sich dabei sehr glatte Schichten, deren Aussehen durch die Temperung kaum verändert wird (siehe Abbildung 6.1 b), jeweils linke Bildhälfte). Auch mit einem Zwischenlayer aus 5 nm Titan und 50 nm Gold können noch sehr gute Schichten abgeschieden werden, die Schichten neigen jedoch nach dem Tempern zur Rissbildung (siehe Abbildung 6.1 b), jeweils rechte Bildhälfte und c)).

### Mechanische Eigenschaften am Phasenübergang

Betrachtet man den strukturellen Phasenübergang von  $V_2O_3$ , so findet man dort eine sprunghafte Änderung der Gitterparameter (siehe Abbildung 6.2 und Tabelle 6.1, sowie Kapitel 2.3)). Bei makroskopischer Betrachtung ist eine Volumenänderung von ca.  $\Delta V/V = 1,4$  % besonders auffällig. Zur genaueren Beschreibung werden zunächst einige grundlegende Gleichungen aus der Mechanik deformierbarer Körper verwendet (siehe z.B. [Stöcker94]).

Man definiert die Kompressibilität  $\kappa$  bzw. das Kompressionsmodul  $K$  als dessen Kehrwert über:

$$\kappa = \frac{1}{K} = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \bigg|_{T=const.} \quad (6.1)$$

Das Elastizitätsmodul  $E$  ist mit dem Kompressionsmodul über die sogenannte Querdehnungszahl  $\nu$  verbunden:

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} \quad (6.2)$$

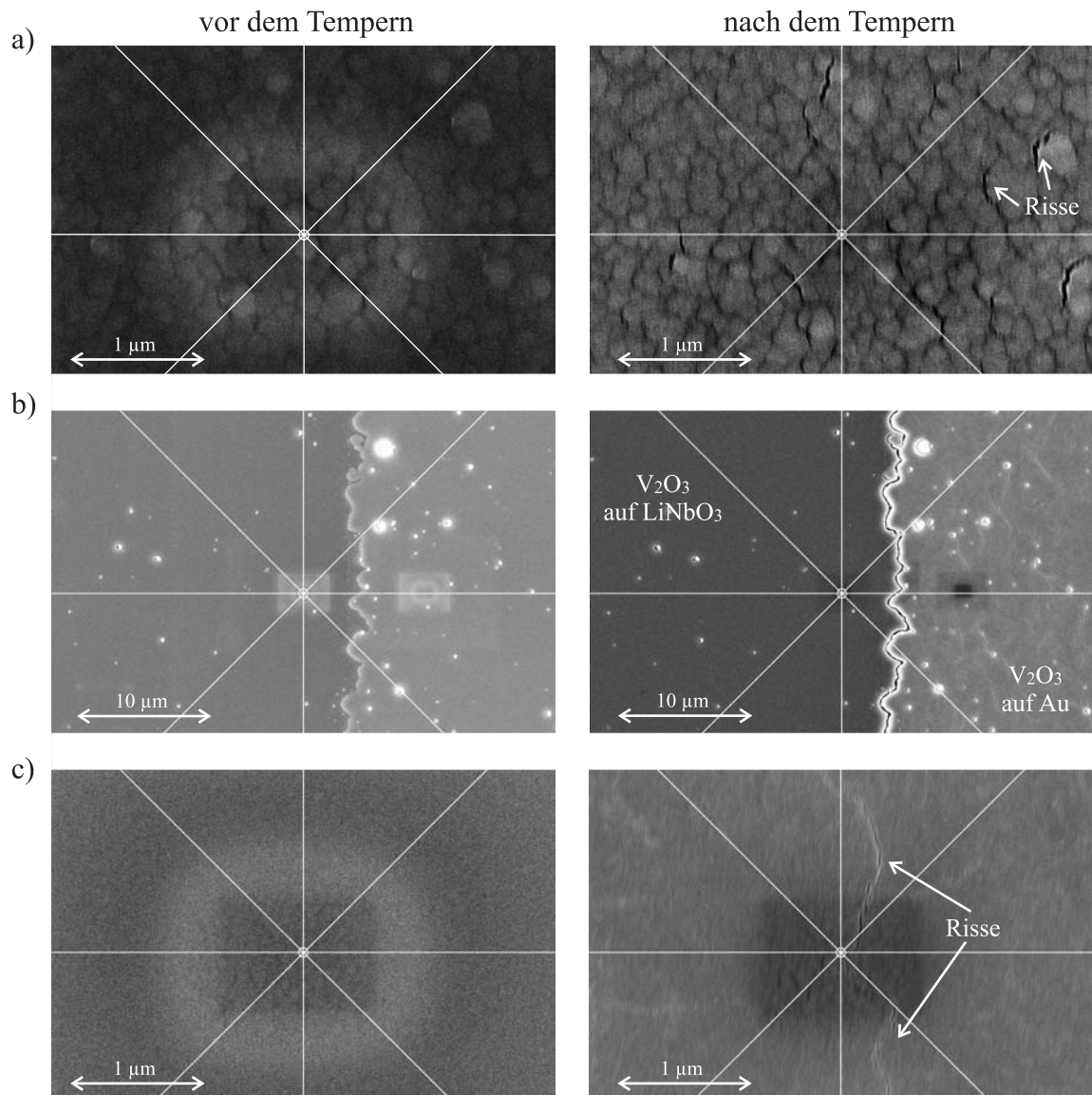


Abbildung 6.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von  $V_2O_3$  (links jeweils vor dem Tempern, rechts nach dem Tempern): a) auf YZ-cut  $LiNbO_3$ , b) auf 128°-rot  $LiNbO_3$  (linke Bildhälfte) und auf mit Gold beschichtetem 128°-rot  $LiNbO_3$  (rechte Bildhälfte) und c) auf mit Gold beschichtetem 128°-rot  $LiNbO_3$

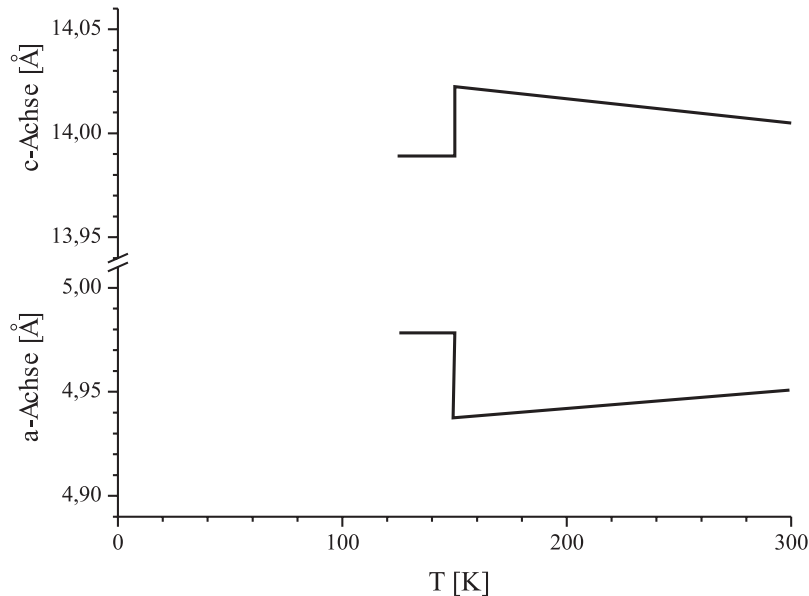


Abbildung 6.2: Gitterparameter von  $V_2O_3$  in Abhängigkeit von der Temperatur (nach [Klimm97])

Mit typischen Werten für  $\nu$  im Bereich von etwa  $\nu = 0,3$  bis  $\nu = 0,4$ , kann man in erster Näherung  $K = E$  setzen. Die Schallgeschwindigkeit eines Festkörpers wird bestimmt vom Elastizitätsmodul und der Dichte  $\rho$  des Materials:

$$c_{\text{Festkörper}} = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (6.3)$$

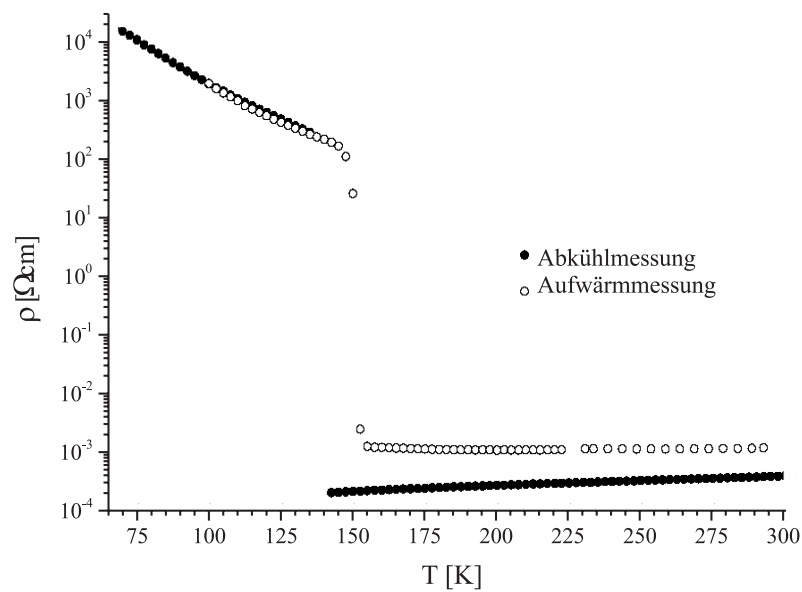
Bei  $V_2O_3$  findet ein Phasenübergang 1. Ordnung statt, das Volumen ändert sich unsteigig, damit folgt aus Gleichung 6.1, dass die Kompressibilität divergiert. Das Kompressionsmodul geht gegen Null. Über die Gleichungen 6.2 und 6.3 ergibt sich dann, dass auch die Schallgeschwindigkeit am Phasenübergang gegen Null geht. Man erwartet also, dass der Körper am Phasenübergang seine Elastizität verliert und pseudo-plastisches Verhalten annimmt.

Diese einfache makroskopische Betrachtung geht nicht auf die Vorgänge im Kristall selbst ein, entsprechend sind hier wohl einige Korrekturen anzubringen. Im Zusammenhang mit den betrachteten Dünnschichtsystemen müssen sicher auch weitere Terme betrachtet werden, welche durch die Oberflächen des Systems hervorgerufen werden. Dennoch kann bereits aus diesen einfachen Annahmen auf Anomalien am Phasenübergang geschlossen werden.



## 6.2 DC-Widerstand und Oberflächenwellen

Betrachtet man Messungen an einkristallinem  $V_2O_3$  (siehe Abbildung 6.3), so zeigen sich äußerst scharfe Metall-Isolatorübergänge im Bereich von  $T_{MIT} = 130$  K bis 145 K (für den Abkühlvorgang) mit einer Hysterese von  $\Delta T_H = 10$  K bis 15 K und Raumtemperatur-Widerständen von  $R_{T=300\text{ K}} = 300 \mu\Omega\text{cm}$  bis  $500 \mu\Omega\text{cm}$  [Klimm97]. Ein Einfluss von Magnetfeldern auf die Übergangstemperatur konnte bisher nicht festgestellt werden.



Abbildungung 6.3: Widerstand beim Abkühlen und anschließenden Aufwärmen einer einkristallinen  $V_2O_3$ -Probe, durch die strukturellen Änderungen am Phasenübergang die von Änderungen der Gitterkonstanten im Bereich von bis zu 1 % begleitet werden, treten am Übergang oft Risse in den Proben auf. Dies erklärt auch den Widerstandunterschied von etwa einer Größenordnung zwischen den Messungen beim Abkühlen und Aufwärmen (nach [Klimm97]).

Zur Vermessung von Widerstand und Dämpfung der  $V_2O_3$ -Schichten wurde zunächst eine Geometrie mit einem Hallbar gewählt, der sich über die volle Breite der Laufstrecke der Oberflächenwellen erstreckt. Damit ist die Wechselwirkungsfläche zwischen Welle und Schicht sehr groß und die erwarteten hohen Widerstände der Schicht im isolierenden Bereich können gut bestimmt werden. Die verwendete Probengeometrie ist in Abbildung 6.4 dargestellt.

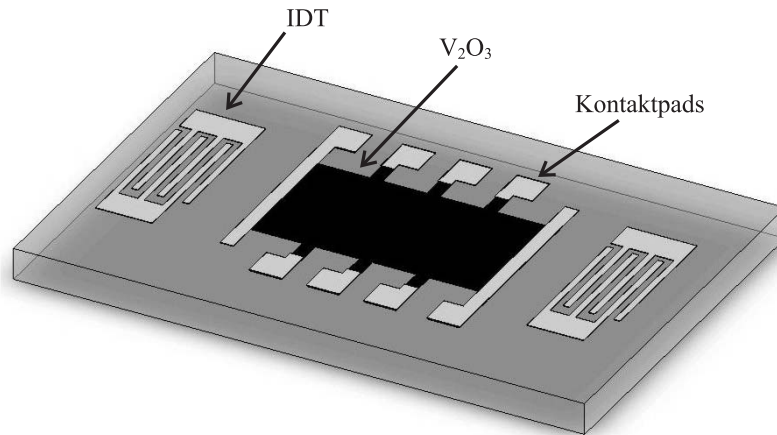


Abbildung 6.4: Probengeometrie mit breitem Hallbar längs zur Ausbreitungsrichtung der Oberflächenwelle, der Wechselwirkungsbereich von Oberflächenwellen und Dünnschichtsystem ist sehr groß.

### 6.2.1 DC-Widerstandsmessungen

Die ersten Messungen zum Widerstands- und Dämpfungsverhalten wurden an drei Proben durchgeführt, die sich hinsichtlich Schichtdicke und verwendetem Substrat unterscheiden. Erwartet werden Unterschiede im Verhalten am Phasenübergang, hervorgerufen durch unterschiedlich starke Verspannungen auf den Proben bzw. durch Gitterrelaxationen über die Schichtdicke. Auch Unterschiede im Wechselwirkungsverhalten von Oberflächenwelle und Schicht können möglich sein.

Gegenüber Messungen an Einkristallen wurden bei  $V_2O_3$ -Dünnschichtsystemen auf  $LiNbO_3$  stark herabgesetzte Übergangstemperaturen von etwa  $T_{MIT} = 75$  K bis 90 K (beim Abkühlen) gefunden, die Hysterese ist mit etwa  $\Delta T_H = 20$  K bis 30 K stark verbreitert. Der Übergang selbst findet nicht mehr sprunghaft bei einer diskreten Temperatur statt, sondern erstreckt sich über einen Bereich von bis zu  $\Delta T_{MIT} = 20$  K. Erklären kann man dies zum einen durch starke Störungen im Film, hervorgerufen von Verspannungen die durch das Substrat induziert werden. Zum anderen liegt  $V_2O_3$  im Dünnschichtsystem in polykristalliner Form vor, es kann zu Unterschieden bei den Übergangstemperaturen der einzelnen Körner kommen. Auch die Korngrenzen selbst können weitere Effekte hervorrufen.

In den Abbildungen 6.5 a) bzw. 6.5 b) sind DC-Widerstandsmessungen auf einer Probe mit 128°-rot  $LiNbO_3$ , Schichtdicke  $d = 80$  nm bzw. auf einer Probe mit YZ-cut  $LiNbO_3$ , Schichtdicke  $d = 250$  nm in Abhängigkeit von der Temperatur zu sehen. Die Messung des Widerstands erfolgte zunächst mit Hilfe einer 4-Punkt-Messung und zur Auflösung sehr hoher Widerstände bei tiefen Temperaturen mit einer 2-Punkt-Messung. Nach dem Abzug eines konstant angenommenen Kontaktwiderstands stimmen beide Kurven sehr

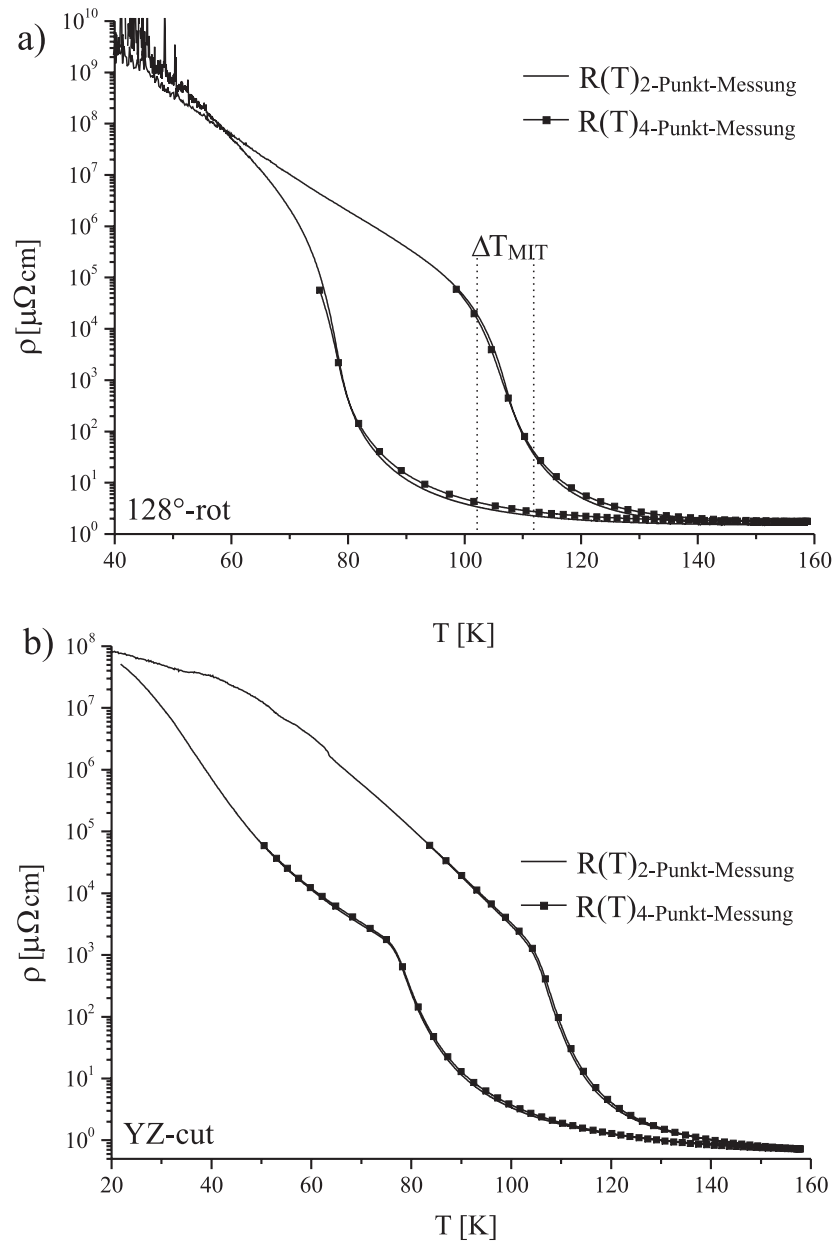


Abbildung 6.5: Messung des Widerstands mit 2-Punkt-Messungen (durchgezogene Linien) und 4-Punkt-Messungen (Linien mit Symbolen) beim Aufwärmen und Abkühlen: a)  $128^\circ$ -rot  $\text{LiNbO}_3$ -Substrat mit 80 nm  $\text{V}_2\text{O}_3$ , b) YZ°-rot  $\text{LiNbO}_3$ -Substrat mit 250 nm  $\text{V}_2\text{O}_3$

gut überein, alle weiteren Messungen wurden deshalb nur noch als 2-Punkt-Messungen ausgeführt. Damit kann der Widerstand vom metallischen bis zum isolierenden Bereich mit einer Messmethode bestimmt werden.

Bei den Proben auf  $128^\circ$ -rot  $LiNbO_3$  zeigt sich beim Abkühlen von der metallischen Phase zunächst ein langsamer Anstieg des Widerstand. Dann folgt der Bereich des eigentlichen Übergangs mit einer Widerstandsänderung von etwa 4 Größenordnungen über eine Temperatur von ungefähr  $\Delta T_{MIT} = 10$  K. Im Anschluß daran steigt der Widerstand weiter exponentiell an. Die Messkurve beim Aufwärmen zeigt, verschoben um die Hysterese von etwa  $\Delta T_H = 30$  K, ein sehr ähnliches Verhalten. Unterschiede zwischen Abkühl- und Aufwärmessungen bestehen in einem Bereich zwischen  $T = 60$  K und 130 K.

Die Probe auf YZ-cut  $LiNbO_3$  zeigt, ausgehend vom metallischen Bereich, beim Abkühlen ein ganz ähnliches Verhalten, die maximale Steigung im Übergangsbereich ist jedoch wesentlich geringer. Beim weiteren Abkühlen kommt es bei  $T = 80$  K zu einer sprunghaften Änderung in der Steigung. Auch beim Aufwärmen ist diese Änderung wieder zu sehen. Die Kurven des Abkühl- und Aufwärmvorgangs unterscheiden sich bei dieser Probe bis hinab zu  $T = 20$  K.

Im direkten Vergleich der Proben auf den beiden unterschiedlichen Substraten ist die Form der Widerstandsmesskurven des Phasenübergangs im oberen Temperaturbereich annähernd identisch. Auch die eigentliche Übergangstemperatur, wenn man als charakteristischen Wert die Temperatur mit der größten Widerstandssteigung annimmt, ist bei den Proben annähernd gleich. Unterschiede gibt es im Bereich tiefer Temperaturen, besonders auffallend ist hier der Unterschied von etwa zwei Größenordnungen im maximalen Widerstand. Eine mögliche Erklärung dieser Differenzen zwischen den Substraten sind Verspannungen des Films auf YZ-cut  $LiNbO_3$ . Analog zu den Messungen an einkristallinem  $V_2O_3$  unter Druck (siehe Phasendiagramm in Abbildung 2.14) bleibt auch bei tiefen Temperaturen eine Restleitfähigkeit erhalten. Die Relaxation der Verspannungen über die Schichtdicke führt in den weiter vom Substrat entfernten Bereichen des Films zu den Übergangstemperaturen, die aus Messungen an anderen Substraten bekannt sind. Über die Schichtdicke gemittelt ergibt sich dann ein erniedrigter Widerstand im isolierenden Bereich.

### 6.2.2 Dämpfungsmessungen

Parallel zu den DC-Widerstandsmessungen wurde jeweils die Transmission  $S_{21}$  von Oberflächenwellen über die Probe vermessen und daraus die Dämpfung mit Gleichung 5.1 bestimmt. Aus dem DC-Widerstand wurde über die Flächenleitfähigkeit mit Gleichung 2.14 ebenfalls die Dämpfung bestimmt (siehe Abbildung 6.6). Die kritische Leitfähigkeit  $\sigma_m$  wurde aus der Widerstandsmessung bestimmt, über die Temperatur bei

Substrat $LiNbO_3$	Schichtdicke	$\sigma_m$	aufwärmen $\Gamma_m/\Gamma_b$	abkühlen $\Gamma_m/\Gamma_b$
128°-rot	80 nm	$1,7 \cdot 10^{-6} \Omega_{\square}^{-1}$	1,27	0,88
128°-rot	250 nm	$1,7 \cdot 10^{-6} \Omega_{\square}^{-1}$	1,36	1,27
YZ-cut	250 nm	$5,2 \cdot 10^{-6} \Omega_{\square}^{-1}$	1,18	0,98

Tabelle 6.2: Kritische Leitfähigkeit  $\sigma_m$  und Abweichungen der berechneten ( $\Gamma_b$ ) und gemessenen ( $\Gamma_g$ ) maximalen Dämpfung aus dem Vergleich von Widerstands- und Transmissionmessungen an  $V_2O_3$ -Dünnschichtsystemen auf  $LiNbO_3$ .

der die Dämpfung ihr Maximum annimmt. Als Kopplungskonstante wurde der Literaturwert von  $K^2 = 5,6 \%$  bzw.  $K^2 = 4,6 \%$  auf 128°-rot bzw. YZ-cut  $LiNbO_3$  gewählt. Die erhaltenen Werte für  $\sigma_m$  sowie die Abweichungen der berechneten ( $\Gamma_b$ ) und gemessenen ( $\Gamma_g$ ) maximalen Dämpfung sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Vergleicht man  $\sigma_m$  mit Werten für Halbleiterschichtsysteme aus der Literatur z.B. bei [Rotter99], so ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Da die kritische Leitfähigkeit von den Materialparametern abhängt, kann dies jedoch nur als Anhaltspunkt für die Größenordnung dienen.

Betrachtet man die Halbwertsbreite der gemessenen und der berechneten Dämpfungsmaxima, so zeigen sich gerade an der Probe auf YZ-cut  $LiNbO_3$  sehr deutliche Unterschiede. Bei den Abkühlmessungen ist die Breite der berechneten Kurve annähernd dreimal so groß wie die der Gemessenen. Die größte Abweichung liegt hier bei der Tieftemperaturflanke des Dämpfungspeaks. Die mittlere Flächenleitfähigkeit an der Substratoberfläche, die von der Oberflächenwelle detektiert wird, und der DC-Widerstand zeigen auf dieser Probe also deutliche Unterschiede. Bei Temperaturen unterhalb des Dämpfungsmaximums kann damit auf eine inhomogene Leitfähigkeitsverteilung geschlossen werden. Mögliche Erklärungen können z.B. einzelne Pfade mit hoher Leitfähigkeit in einer ansonsten isolierenden Umgebung oder, wie schon bei den DC-Messungen beschrieben, Leitfähigkeitsgradienten über die Dicke der Schicht in y-Richtung sein, verursacht durch Effekte am Substrat oder der freien Oberfläche.

Für die Dämpfungsmaxima erhält man sehr große Abweichungen zwischen Rechnung und Experiment von bis zu 36 %. Auch die Höhe der gemessenen Dämpfungsmaxima beim Abkühlen und Aufwärmen unterscheidet sich zum Teil sehr deutlich, in Abbildung 6.6 a) ist ein Unterschied von annähernd 25 % zu sehen. Eine ähnliche Beobachtung wurde schon bei [Wixforth87] im Rahmen der Wechselwirkung von Oberflächenwellen mit einem zweidimensionalen Elektronensystem beschrieben. Als Erklärung wird dort eine räumliche Inhomogenität der Leitfähigkeit im Film angenommen.

Da für die berechneten Dämpfungskurven, wie sie in der Abbildung 6.6 zu sehen sind,

eine homogene Leitfähigkeitsverteilung über die gesamte Probe hinweg angenommen wurde, berechnet sich bei einem Wert von  $\sigma = \sigma_m$  also für die gesamte Schichtfläche der maximale Dämpfungswert aus Gleichung 2.14 von  $\Gamma = K^2 k/4$ . Bei einer Leitfähigkeitsinhomogenität auf der Probe wird der Wert  $\sigma_m$  der Leitfähigkeit nicht an allen Stellen der Probe gleichzeitig erreicht. Die geringere maximale Dämpfung beim Abkühlen würde somit auf größere Inhomogenitäten als beim Aufwärmen hinweisen.

Das über den Widerstand berechnete Dämpfungsmaximum mit  $\Gamma = K^2 k/4$  stellt also nur eine obere Grenze für die tatsächliche Dämpfung der Welle durch die elektrischen Eigenschaften an der Substratoberfläche dar. Im Falle von Leitfähigkeitsinhomogenitäten wird dieser Wert unterschritten. Die gemessenen Dämpfungsmaxima zeigen jedoch sogar noch eine höhere Dämpfung. Eine Erklärung dieses Ergebnisses ist über die Annahme eines erhöhten Kopplungskoeffizienten im Temperaturbereich des Phasenübergangs möglich. Mit der in Gleichung 2.8 angegebenen Herleitung des Kopplungskoeffizienten aus den Materialeigenschaften erhält man eine indirekte Proportionalität zwischen  $K^2$  und den elastischen Konstanten  $c_{ij}$ . Ein Anstieg des Kopplungskoeffizienten am Phasenübergang kann damit durch eine Abnahme der Elastizität im  $V_2O_3$ , die durch den engen Kontakt des Films mit dem Substrat auch noch an der Substratoberfläche Auswirkungen zeigt, erklärt werden.

Eine weitere möglich Deutung ist die Annahme zusätzlicher Dämpfungsmechanismen. Verwendet man in Gleichung 2.16 statt eines reellen Wellenvektors  $k$  einen komplexen Ausbreitungsfaktor  $\gamma = k + i\alpha$  [Wagner02], so ergibt sich für die Oberflächenwelle ein zusätzlicher Dämpfungsterm mit der Dämpfungskonstanten  $\alpha$ . Veränderungen des Ausbreitungsfaktors können dann in normierter Form geschrieben werden als:

$$\frac{\Delta\gamma}{k_0} = i \frac{\Delta\alpha}{k_0} + \frac{\Delta v}{v_0} \quad (6.4)$$

Dabei stellen  $k_0$  bzw.  $v_0$  die ungestörten Werte des Wellenvektors bzw. der Geschwindigkeit dar. Ersetzt man in Gleichung 2.18 den Wellenvektor mit dem Ausbreitungsfaktor und verwendet statt der reellen Elastizitätskonstanten komplexe Werte  $c_{ij}^* = c_{ij} + ic'_{ij}$ , so erhält man:

$$i \frac{\Delta\alpha}{k_0} + \frac{\Delta v}{v_0} = \frac{2\pi f}{4P} \frac{2\pi d}{\lambda} \left[ \left( \frac{(c^*)_{11}^2 - (c^*)_{12}^2}{c_{11}^*} - \rho v^2 \right) |\bar{u}_z(0)|^2 + \right. \\ \left. + (c_{44}^* - \rho v^2) |\bar{u}_x(0)|^2 - \rho v^2 |\bar{u}_y(0)|^2 \right] \quad (6.5)$$

Nimmt man nun für die Schicht einen isotropen Festkörper an, so gilt  $2c_{44} = c_{11} - c_{12}$ . Für sehr weiche („gummiartige“) Körper, in denen große Werte bei der Dämpfungskonstanten  $\alpha$  auftreten, können die Scherkräfte und damit  $c_{12}$  vernachlässigt werden. Nach den makroskopischen Betrachtungen der strukturellen Eigenschaften am Phasenübergang gilt diese Annahme für  $V_2O_3$  am Übergang. Damit kann Gleichung 6.5 vereinfacht

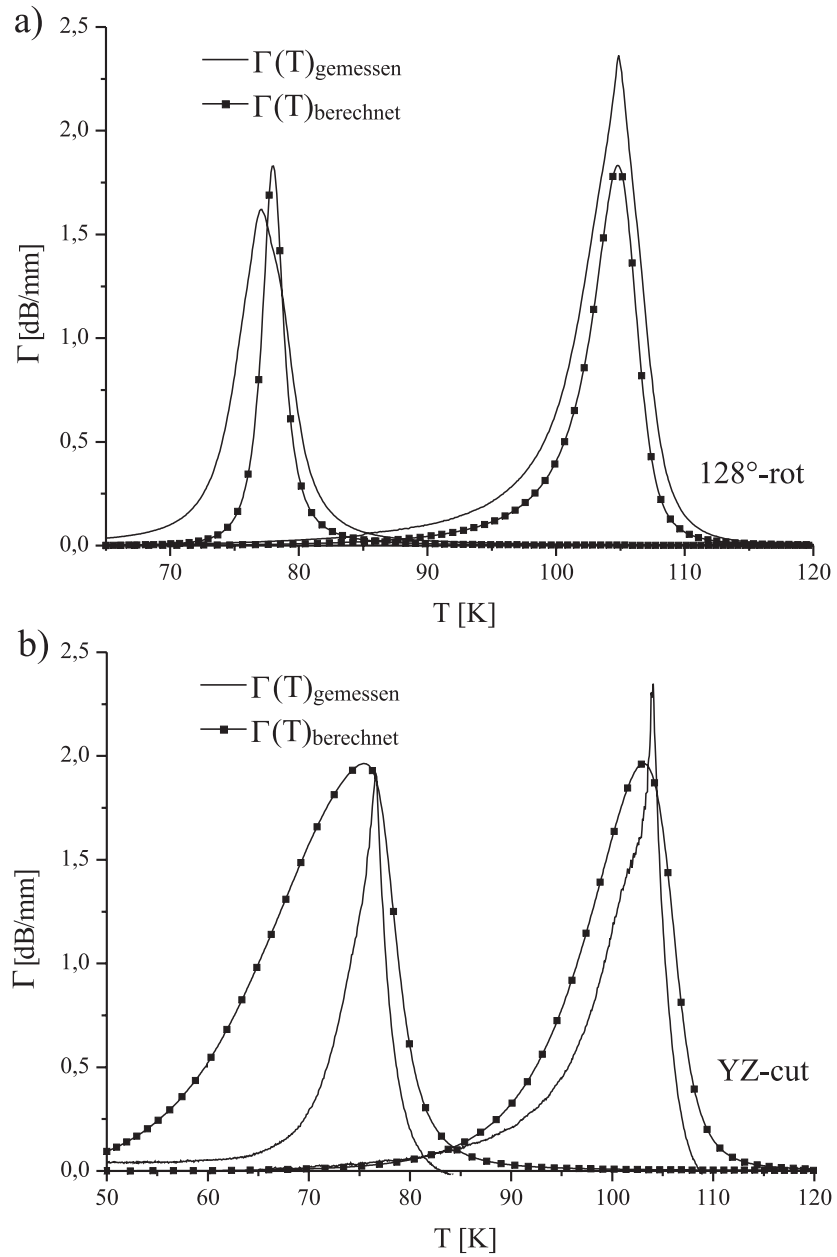


Abbildung 6.6: Dämpfung der Oberflächenwelle über die Probe beim Aufwärmen und Abkühlen bestimmt aus der Transmission (durchgezogene Linien) und dem Widerstand der Schicht mit Gleichung 2.14 (Linien mit Symbolen): a) 128°-rot  $LiNbO_3$ -Substrat mit 80 nm  $V_2O_3$ ,  $K^2 = 5,6 \%$ ,  $\sigma_m = 1,7 \cdot 10^{-6} \Omega_{\square}^{-1}$ , b) YZ°-rot  $LiNbO_3$ -Substrat mit 250 nm  $V_2O_3$ ,  $K^2 = 4,6 \%$ ,  $\sigma_m = 5,2 \cdot 10^{-6} \Omega_{\square}^{-1}$

und in Real- und Imaginärteil aufgespalten werden:

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \frac{2\pi f}{4P} \frac{2\pi d}{\lambda} \left[ \operatorname{Re}(c_{11}^*) \left( |\bar{u}_z(0)|^2 + \frac{1}{2} |\bar{u}_x(0)|^2 \right) - \rho v^2 \left( |\bar{u}_x(0)|^2 + |\bar{u}_y(0)|^2 + |\bar{u}_z(0)|^2 \right) \right] \quad (6.6)$$

$$\frac{\Delta \alpha}{k_0} = \frac{2\pi f}{4P} \frac{2\pi d}{\lambda} \operatorname{Im}(c_{11}^*) \left( |\bar{u}_z(0)|^2 + \frac{1}{2} |\bar{u}_x(0)|^2 \right) \quad (6.7)$$

Gleichung 6.6 stellt damit einen vereinfachten Spezialfall von Gleichung 2.18 dar, Gleichung 6.7 steht für eine Dämpfung an der Oberfläche für den Fall einer komplexen Elastizitätskonstante. Zum einfacheren Verständnis kann man den Realteil der Elastizitätskonstanten  $c_{ij}$  als Beitrag zur Speicherung der Energie bei einer Verformung, den Imaginärteil  $ic'_{ij}$  als Verlustanteil der bei der Verformung in Wärme umgewandelten Energie betrachten. Beide Anteile sind über die Energieerhaltung verknüpft.

Die aus den mechanischen Vorgängen am Phasenübergang 1. Ordnung bestimmte Abnahme der Elastizität sagt in diesem Bereich pseudo-plastisches Verhalten voraus. Entsprechend muss hier aufgrund von Gleichung 6.7 ein zusätzlicher Dämpfungsterm eingefügt werden. Durch Unterschiede bei den Anomalien der elastischen Konstanten beim Abkühlen und Aufwärmen können nun auch damit die großen Differenzen zwischen den beiden Dämpfungsmaxima von Aufwärm- und Abkühlkurve erklärt werden. Unterschiede bei den elastischen Konstanten am Phasenübergang können z.B. über die Größe der Energieaufnahme für die Volumenzu- bzw. abnahme an diesem Punkt gedeutet werden.

Beschränkt man sich auf Rayleighwellen, so kann in Gleichung 6.7  $|\bar{u}_x(0)|^2 = 0$  gesetzt werden. Verwendet man den Literaturwert von  $2\pi f/P|\bar{u}_z(0)|^2 = 3,16 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3/\text{J}$  [Matthews77] für YZ-cut  $LiNbO_3$ , so kann über die Differenz zwischen der gemessenen und der berechneten Dämpfung eine untere Grenze für die Änderungen der elastischen Konstanten  $\operatorname{Im}(c_{11}^*)$  angegeben werden. Für den Aufwärmvorgang der Proben auf 128°-rot  $LiNbO_3$  ergibt sich ein Wert  $c'_{11} = 1,5 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$  bzw.  $c'_{11} = 2,5 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$  bei einer Schichtdicke von  $d = 80 \text{ nm}$  bzw.  $d = 250 \text{ nm}$ . Bei YZ-cut  $LiNbO_3$  mit einer Schichtdicke von  $d = 250 \text{ nm}$  erhält man  $c'_{11} = 1,3 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$ .

### 6.2.3 Laufzeit von Oberflächenwellen

Mit Hilfe von Gleichung 2.15 kann die Schallgeschwindigkeit aus der Flächenleitfähigkeit an der Substratoberfläche bestimmt werden. Nach Gleichung 2.20 wird die Schallgeschwindigkeit zudem von den elastischen Konstanten eines Dünnschichtsystems beeinflusst. Damit können über die Laufzeit der Welle auf der Probe wichtige Aussagen zur elektrischen und mechanischen Struktur eines dünnen Films an der Substratoberfläche gemacht werden.



Verschiedene Messmethoden, bekannt aus Sensorikanwendungen die diese Technik nutzen, bieten sich dazu an. Für die Messung der Geschwindigkeitsänderung durch die Oberflächenleitfähigkeit ergibt sich stets das Problem, dass diese Änderungen zusammen mit dem Dämpfungsmaximum auftreten (siehe Abbildung 2.5). Das Amplitudensignal der Oberflächenwelle ist an dieser Stelle stark unterdrückt, die Messung wird dadurch erschwert.

Zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit wurde im Zeitbereich des Netzwerkanalysators (NWA) die Laufzeit der Oberflächenwelle bestimmt. Die Umrechnung in die Geschwindigkeit wird ohne die Berücksichtigung einer möglichen Längenänderung des Substrats beim Abkühlen über die zuvor bestimmte Probengeometrie vorgenommen. Das Zeitbereichssignal wird im NWA über eine inverse Fourier-Transformation der Daten aus dem Frequenzbereich bestimmt. Der NWA zeigt eine Darstellung, die dem zeitlich aufgelösten Antwortsignal eines kurzen Impulses entsprechen würde [RohdeZVC]. Als Laufzeit des Pulses wird das Maximum dieses Signals aufgezeichnet, vor der Aufnahme der Messwerte erfolgt jeweils eine erneute Maximumssuche. Die temperaturabhängige Laufzeit der Oberflächenwelle ist in Abbildung 6.7 a) dargestellt.

Um Messfehler auszuschließen, die durch Probleme bei der Fourier-Transformation im NWA auftreten könnten, erfolgte eine Kontrollmessung mit einem Oszilloskop. Das am Empfangs-IDT detektierte Signal, hervorgerufen durch einen kurzen Hochfrequenzpuls am Sende-IDT, wurde mit dem Oszilloskop zeitaufgelöst aufgenommen. Es können also Laufzeiten der Transmission relativ zum ausgesendeten Signal vermessen werden. Um trotz der großen Dämpfungseffekte am Phasenübergang auswertbare Daten zu erhalten, wurde bei jeder Messkurve das Transmissionsmaximum auf 1 normiert. Die Zeitdaten bei verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung 6.7 b) zu sehen.

Für das isolierende Verhalten des Films bei tiefen Temperaturen ergibt sich eine Geschwindigkeit, die gegenüber den für 128°-rot  $LiNbO_3$  angegebenen Literaturwerten um etwa 0,7 % zu hoch ist. Die über Gleichung 2.11 definierte Größe der Geschwindigkeitsdifferenz zum metallischen Verhalten des Dünnschichtsystems stimmt bei Verwendung der Literaturwerte für die Kopplungskonstante  $K^2$  mit den Messwerten sehr gut überein.

Betrachtet man den Bereich des Phasenübergangs, so stellt man große Abweichungen von der über die Leitfähigkeitsänderung der Schicht vorhergesagten Geschwindigkeit voraus. Da hierbei die Geschwindigkeitsgrenzen, gebildet von  $v_{sc}$  und  $v_{oc}$ , überschritten werden, kann diese Differenz nicht über das elektrische Verhalten des Films erklärt werden. Voraussagen über eine zusätzliche Geschwindigkeitsänderung durch ein Dünnschichtsystem an der Substratoberfläche wurden in Gleichung 2.18 über den mechanischen Einfluss der Schicht getroffen. Die Größenordnung dieses Effekts wird ganz wesentlich über das Verhältnis von Wellenlänge und Schichtdicke bestimmt, das bei den vorliegenden Schichten sehr kleine Werte annimmt. Damit muss auf sehr große

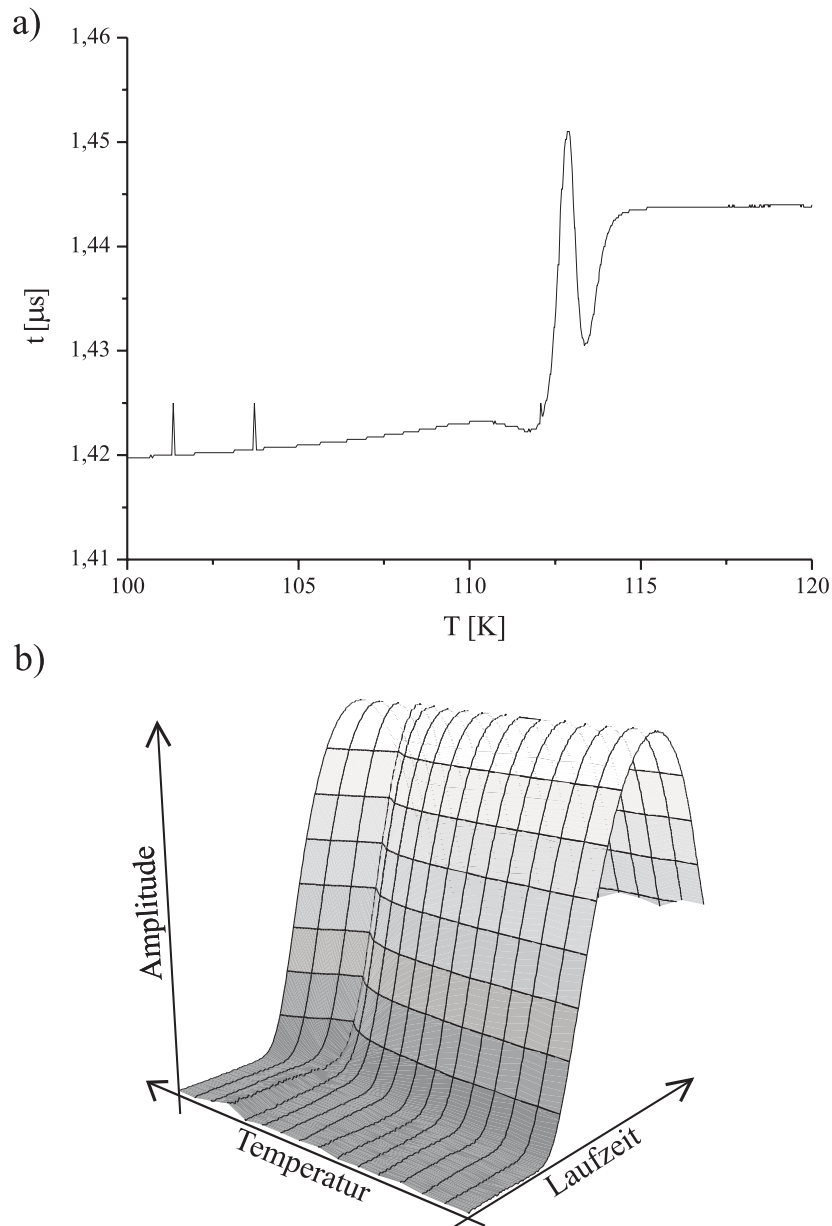


Abbildung 6.7: a) Laufzeit einer Oberflächenwelle, bestimmt am NWA; b) Transmissionsmessung in Abhängigkeit von der Laufzeit (normiert auf die maximale Transmission) für verschiedene Temperaturen; am Phasenübergang bei  $T_{MIT} = 113$  K besitzt das Signal eine stark verlängerte Laufzeit (128°-rot  $LiNbO_3$  mit  $d = 250$  nm  $V_2O_3$ ). Beide Messungen wurden beim Aufwärmen der Probe aufgezeichnet.

Änderungen bei den elastischen Konstanten geschlossen werden.

Die elastischen Konstanten werden so bestimmt, dass mit der über Gleichung 2.18 berechneten Geschwindigkeitsänderung die gemessene und die berechnete Geschwindigkeit bei hohen und tiefen Temperaturen übereinstimmen. Die über eine makroskopische Betrachtung des Phasenübergangs bestimmte Abnahme der elastischen Konstanten führt dann zu einer Abnahme dieser Geschwindigkeitsänderung am Übergang.

In Abbildung 6.8 ist neben der gemessenen Schallgeschwindigkeit auch die über die Leitfähigkeit und die mechanischen Konstanten berechnete Geschwindigkeit zu sehen. Die Änderung der elastischen Konstanten am Phasenübergang wurde dabei als Gauß-Funktion angenommen. Für die elastische Konstante wurde am Phasenübergang der theoretische Extremfall  $c_{11} \rightarrow 0$  verwendet, für die elastische Konstante ober- und unterhalb des Phasenübergangs mussten jedoch stark erhöhte Werte gegenüber den für  $V_2O_3$  vorliegenden Literaturangaben [Nichols81] eingesetzt werden. Da es sich hierbei jedoch um Messwerte bei Raumtemperatur an Volumenmaterial handelt, sind diese Abweichungen, bedingt durch die Temperaturänderung und durch Verspannungen des Films, durchaus erklärbar.

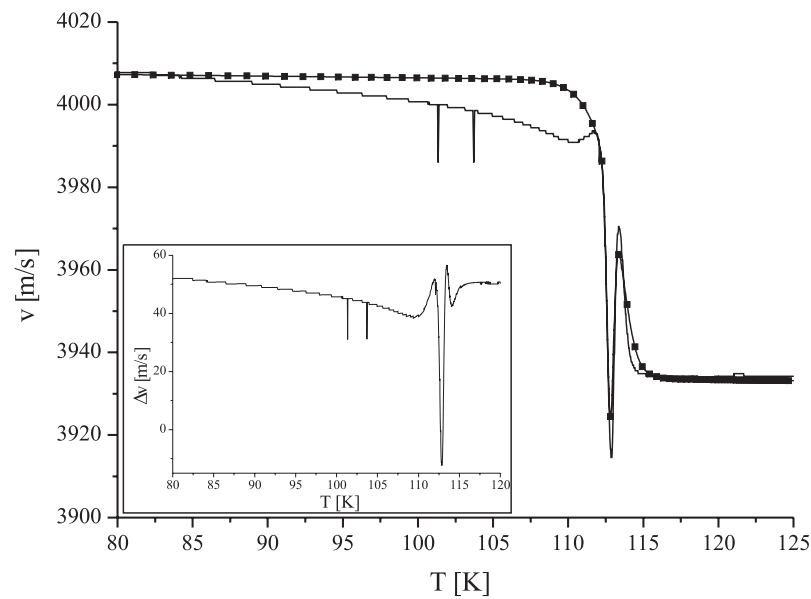


Abbildung 6.8: Geschwindigkeit bestimmt aus der gemessenen Laufzeit am NWA (durchgezogene Linie) und theoretisch über die Leitfähigkeit bestimmte Geschwindigkeit modifiziert mit einer Geschwindigkeitsänderung durch die elastischen Konstanten (Linie mit Symbolen). Im kleinen Bild sind die Abweichungen der gemessenen Geschwindigkeit von der über den Widerstand des Films nach Gleichung 2.15 berechneten Geschwindigkeit dargestellt, deren Auftreten über die elastischen Konstanten erklärt wird (Messkurve beim Aufwärmen der Probe).

Mit diesen Annahmen können beide Kurven zu einer sehr guten Übereinstimmung gebracht werden. Abweichungen zeigen sich vor allem im Temperaturbereich unterhalb des Phasenübergangs. Auch hier können wieder Inhomogenitäten bei der Leitfähigkeit angenommen werden, aber auch die Eigenschaften der elastischen Konstanten könnten ein weiterer Grund sein. Die stark überhöhten Werte der elastischen Konstanten außerhalb des Phasenübergangs könnten, wie bereits beschrieben, eventuell über Verspannungen im Film erklärt werden, induziert durch die Gitterfehlanpassung von  $LiNbO_3$  und  $V_2O_3$ .

Vergleicht man das Verhalten der elastischen Konstanten von  $V_2O_3$  am Phasenübergang mit anderen Materialien, die einen strukturellen Phasenübergang zeigen, so erhält man auch dort große Anomalien. Bei [Kaack02] finden sich Untersuchungen am martensitischen Phasenübergang von  $NiTi$ -Legierungen, die eine Abnahme der elastischen Konstanten von etwa 65 % zeigen.

Auch an Materialien, die wie  $V_2O_3$  einen Mott-Übergang zeigen, konnten Anomalien in der Schallgeschwindigkeit gefunden werden. Bei [Frikach00] wird gezeigt, dass organische Supraleiter aus der Familie geschichteter molekularer Kristalle  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2X$  Anomalien im Verhalten der Schallgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen. Eine theoretische Deutung dieses Phänomens gelang 2005 [Hassan05]. Dazu werden Berechnungen aus der Dynamical Mean Field Theory (DMFT) benutzt, nach denen die elektrische Suszeptibilität  $\chi_{el}$  ein Maximum annimmt. Damit wird zunächst eine Gleichung für die freie Energie  $F$  in Abhängigkeit vom Volumen  $V$  der Einheitszelle aufgestellt. Daraus können dann der Druck  $P$  als Änderung der freien Energie mit dem Volumen ( $P = -\partial F/\partial V$ ), und die Kompressibilität  $K$  über die Änderung des Drucks mit dem Volumen ( $K^{-1} \equiv -(V\partial P/\partial V)$ ) bestimmt werden.

Mit der Temperaturabhängigkeit von  $\chi_{el}$  kann dann die Schallgeschwindigkeit bestimmt werden. Man erhält eine Abnahme der Schallgeschwindigkeit und damit auch der elastischen Konstanten am Phasenübergang, deren Größe vom Druck abhängig ist (siehe Abbildung 6.9).

Eine weit verbreitete Methode zur Untersuchung von Dissipation und Absorption ist deren Auftragung gegeneinander im sogenannten Cole-Cole-Plot [Cole41]. Trägt man für die hier vorliegenden Messungen entsprechend die Dämpfung gegen die Geschwindigkeit der Welle an, so erhält man über die reelle Leitfähigkeit in den Gleichungen 2.14 und 2.15 einen Halbreis. Zusätzliche imaginäre Terme, die zu Dämpfungs- und Geschwindigkeitsänderungen führen, ergeben in Abhängigkeit von deren Vorzeichen Abweichungen von dieser Kurve in Richtung zum Mittelpunkt oder weg vom Mittelpunkt des Kreises. Untersuchungen mit Oberflächenwellen an dünnen Polymerfilmen, die am Phasenübergang eine starke Abnahme der elastischen Konstanten zeigen, führen im Cole-Cole-Plot zu „schleifenförmigen“ Kurven. Auch die Daten aus den Messungen an  $V_2O_3$  zeigen mit dieser Darstellungsmethode sehr ähnliche Bilder, die Annahme ei-

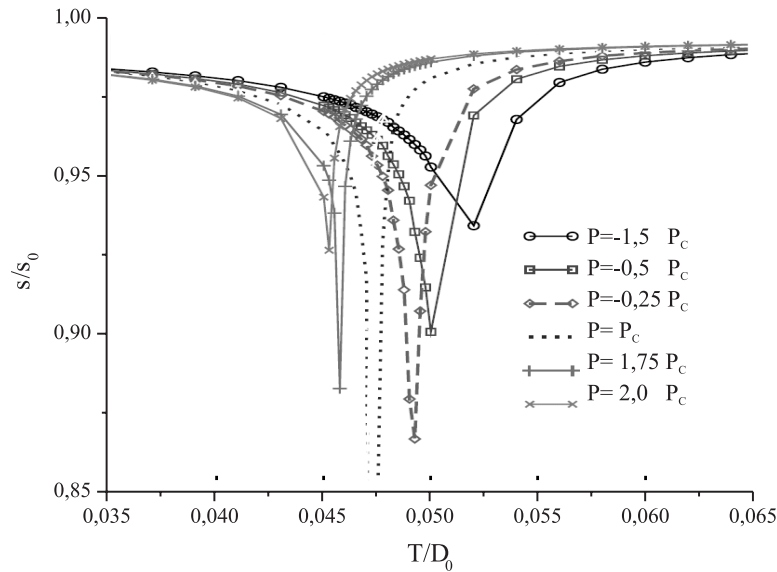


Abbildung 6.9: Temperaturabhängige Schallgeschwindigkeit bei unterschiedlichem Druck (nach [Hassan05])

nes pseudo-plastischen Verhaltens kann also auch über den Cole-Cole-Plot bestätigt werden (siehe Abbildung 6.10). Abweichungen sind wohl vor allem auf zusätzliche Einflüsse durch Verspannungen im System zurückzuführen, die auch weitere Einflüsse auf die elastischen Konstanten mit sich bringen.

#### 6.2.4 Hysteresemessungen

Um den Zusammenhang von DC-Widerstand und Dämpfung der Oberflächenwelle am Punkt des Phasenübergangs genauer zu untersuchen, wird nun versucht die Hysterese weiter zu charakterisieren. Ausgehend von einer Temperatur von etwa  $T_{max} = 160$  K, bei der die gesamte Probe im metallischen Zustand vorliegt, erfolgte zunächst ein Abkühlvorgang bis zu einer Temperatur  $T_U$  im Bereich des Übergangs, anschließend wurde die Probe wieder bis in die metallische Phase aufgewärmt.  $T_U$  wurde bei mehreren Messungen in kleinen Schritten über den Bereich der Hysterese variiert.

#### DC-Widerstandsmessungen

Betrachtet man zunächst die Messkurven für Abkühl- und Aufwärmvorgang über den gesamten Temperaturbereich, so grenzen sowohl die Widerstandskurven, als auch die Dämpfungskurven die Hysteresemessungen mit unvollständigem Temperaturdurchlauf ein. Betrachtet man bei dieser Aufwärmkurve den DC-Widerstand, so lässt sich dieser grob in vier große Bereiche einteilen (siehe Abbildung 6.11 a)):

1. den isolierenden Tieftemperaturbereich bis  $T = 110$  K

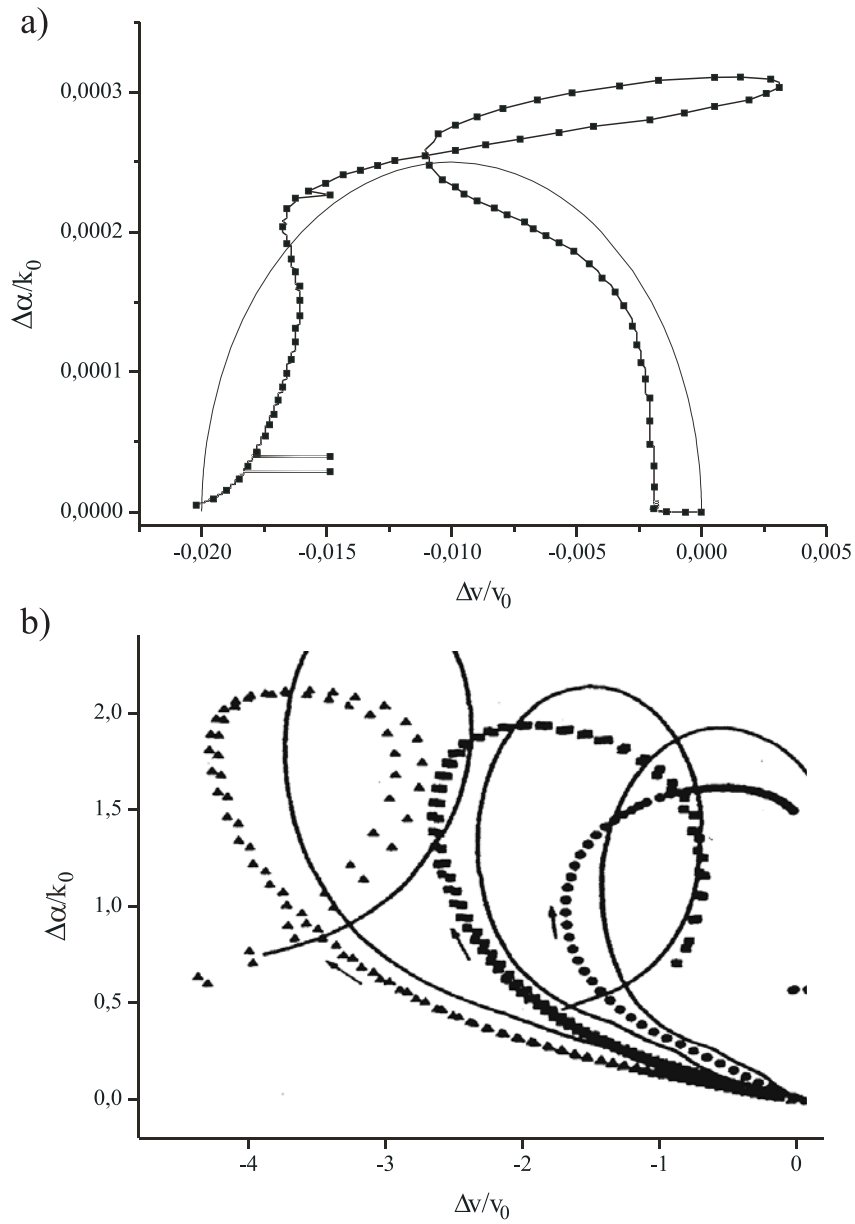


Abbildung 6.10: a) Cole-Cole-Plot aus der Antragung der Dämpfung gegen die Schallgeschwindigkeit (Linie mit Symbolen) beim Aufwärmen, der Halbkreis (durchgezogene Linie) stellt den Fall ohne imaginäre Terme dar; b) Dämpfung und Schallgeschwindigkeit beim aufweichen eines Polymer-Films (nach [Martin94])

2. einen Bereich mit großer Steigung im Widerstand zwischen  $T = 110$  K und  $120$  K
3. einen Bereich mit kleinerer Steigung im Widerstand von  $T = 120$  K bis  $135$  K
4. den metallischen Bereich mit nahezu konstantem Widerstand ab  $T = 135$  K.

In der Abkühlkurve findet sich für den Tief- und Hochtemperaturbereich identisches Verhalten. Beide gehen stetig in den Bereich des Phasenübergangs über, der sich durch einen an eine Unstetigkeit erinnernden Knick bei etwa  $T = 90$  K ebenfalls in zwei Bereiche teilen lässt. Bei der Betrachtung der „unvollständigen“ Hysteresekurven stellt man fest, dass auch hier eine Einteilung in zwei Klassen möglich scheint (siehe Abbildung 6.11 b)):

- $T_U \geq 90$  K:  $T_U$  liegt oberhalb von etwa  $90$  K, der „Knick“ im Widerstand wurde beim Abkühlen noch nicht erreicht. Für die Aufwärmkurve ergibt sich zunächst ein Bereich geringer Widerstandsänderung, der stetig in die Steigung des Bereichs mit kleiner Steigung (3) übergeht. Die zunächst geringe Widerstandsänderung nimmt mit fallendem  $T_U$  zu und nimmt bei  $T_U \approx 90$  K annähernd über den gesamten Bereich die Steigung des Bereichs (3) an. Alle Kurven münden etwa am Übergangspunkt der Bereiche (1) und (2) bei  $T = 120$  K in die Aufwärmkurve des gesamten Temperaturbereichs ein.
- $T_U < 90$  K:  $T_U$  liegt unterhalb von  $90$  K, der „Knick“ in der Abwärmkurve wurde bereits durchlaufen. Mit abnehmenden  $T_U$  folgt wiederum eine Aufspaltung in zwei Bereiche: In einen zunächst flacher werdendem Bereich bei tieferen Temperaturen der schließlich auf die Steigung des Bereichs (1) relaxiert und einen Teil höherer Temperaturen, in dem die Steigung zunimmt und auf Werte des Bereichs (2) relaxiert. Auch hier münden die Kurven wiederum in der Nähe des Übergangspunkts der Bereiche (1) und (2), zum Teil verschoben zu etwas erniedrigten Temperaturen.

Die beiden Bereiche in den Aufwärm- und Abkühlkurven über den gesamten Temperaturbereich können über die Annahme zweier Phasen erklärt werden, deren Unterschiede sich hier vor allem in Differenzen hinsichtlich der Widerstandsänderung mit der Temperatur zeigen. Auch die Betrachtung der Messkurven bei unvollständigen Hysteresedurchläufen kann diese Vermutung erhärten. Für Werte  $T_U > 90$  K finden nur Änderungen im Bereich der ersten Phase statt, die Rückkehr zum metallischen Zustand erfolgt demnach mit einem für diese Phase typischen Widerstandsverhalten. Bei Werten von  $T_U < 90$  K erfolgt neben der Umwandlung der ersten Phase bereits der Eintritt in die zweite Phase, dementsprechend ergeben sich auch beim Aufwärmen die für beide Phasen charakteristischen Bereiche.

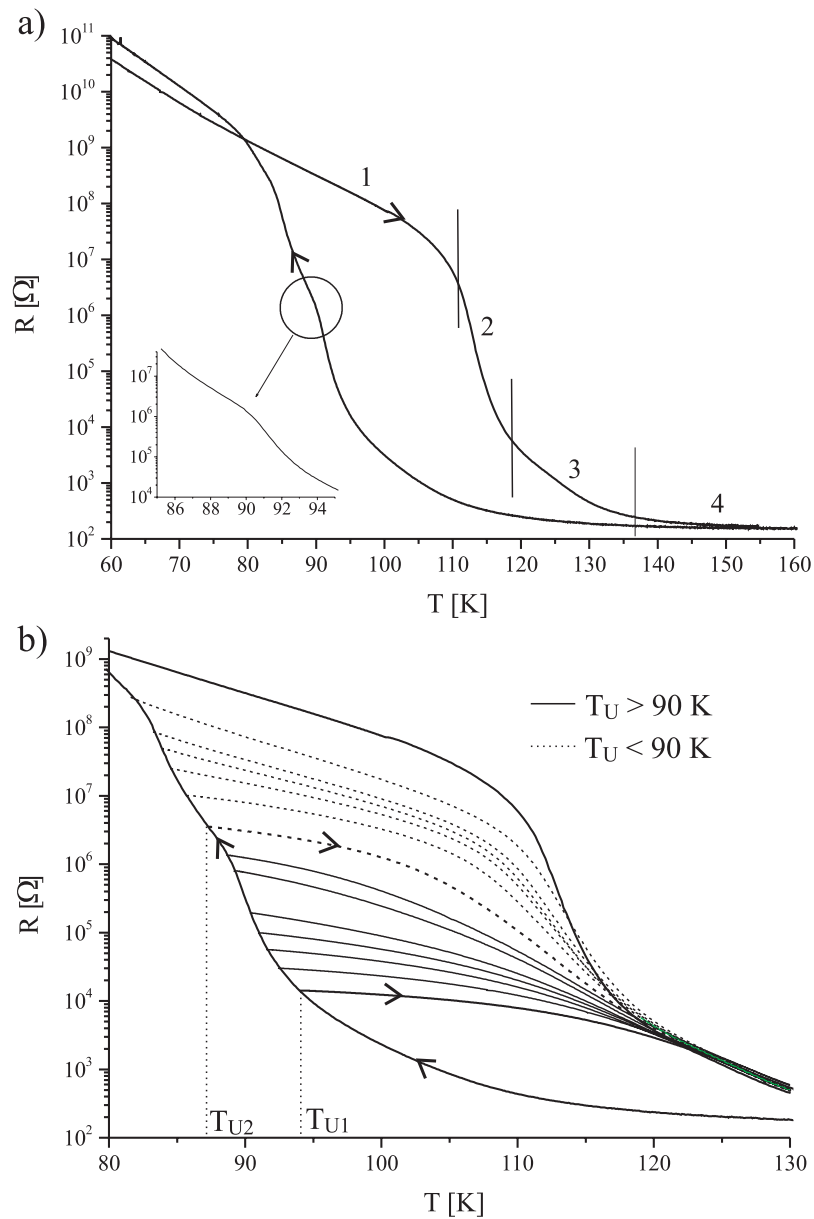


Abbildung 6.11: a) Widerstandsmessung an der Probe mit  $d = 250$  nm  $V_2O_3$  auf  $128^\circ$ -rot  $LiNbO_3$ , gekennzeichnet sind die vier beim Aufwärmen charakteristischen Bereiche, der kleine Ausschnitt zeigt die Änderung im Widerstandsverhalten bei etwa  $T = 90$  K. b) Vermessung der Hysterese durch unvollständige Temperaturdurchläufe,  $T_{U1}$  ist der Umkehrpunkt einer Kurve die den Knick bei  $T = 90$  K noch nicht durchlaufen hat, die Kurve mit Umkehrpunkt  $T_{U2}$  hat diese Temperatur bereits überschritten



### Vergleich von Dämpfungs- und DC-Widerstandsmessungen

Betrachtet man die Dämpfung der Oberflächenwelle in Abhängigkeit von der Temperatur, so ergeben sich durch die Hysterese beim Aufwärmen und Abkühlen zwei Dämpfungsmaxima, deren Temperatur mit  $T_{auf}$  und  $T_{ab}$  bezeichnet werden soll. Im Dämpfungsverhalten lassen sich zwei Fälle unterscheiden (siehe Abbildung 6.12):

- $T_U > T_{ab}$ : Die kritische Leitfähigkeit wird beim Abkühlen nicht erreicht, das Dämpfungsmaximum wird nicht überschritten. Beim Wiederaufwärmen der Probe kommt es zu einer linearen Dämpfungsabnahme, deren Steigung mit fallendem  $T_U$  zunimmt (siehe Abbildung 6.12,  $T_U = 89$  K und  $T_U = 90$  K)
- $T_U < T_{ab}$ : Die kritische Leitfähigkeit und damit auch das Dämpfungsmaximum werden beim Abkühlen überschritten. Beim Aufwärmen der Probe tritt dementsprechend ebenfalls ein Dämpfungsmaximum auf. Dessen Temperatur nähert sich mit abnehmendem  $T_U$  wieder dem Wert  $T_{auf}$  der Kurve bei einem vollen Temperaturdurchlauf an.

Aus den temperaturabhängigen Widerstandswerten wurde auch hier über Gleichung 2.14 die Dämpfung bestimmt. Für  $T_U > T_{ab}$  sind gemessene und berechnete Dämpfung sehr ähnlich, mit abnehmendem  $T_U$  wird jedoch die Steigung der berechneten Kurve im Vergleich zur gemessenen Kurve zunehmend größer.

Bei Werten von  $T_U < T_{ab}$ , dem Bereich in dem Dämpfungsmaxima auftreten, kommt es zu großen Abweichungen. Die Breite des Dämpfungspeaks der berechneten Dämpfungskurven steigt an, die Abweichung von der gemessenen Kurve liegt jedoch fast ausschließlich auf der Tieftemperaturflanke des Peaks, die Hochtemperaturflanke zeigt bei allen Werten von  $T_U$  eine sehr gute Übereinstimmung. Erst für Werte von  $T_U$  weit unterhalb der Hysterese kann wieder die annähernd exakte Übereinstimmung von berechneter und gemessener Kurve wie beim vollen Temperaturdurchlauf beobachtet werden.

Verwendet man hier zur Interpretation ebenfalls ein Modell mit zwei Phasen im temperaturabhängigen Widerstand, so kann man die Grenztemperatur auch hier bei etwa  $T = 90$  K wie in den reinen Widerstandsmessungen ansetzen. Widerstandsänderungen, die sich beim Abkühlen bis zu diesem Grenzwert ergeben, können von der Oberflächenwelle in vollem Umfang detektiert werden, die gemittelte Flächenleitfähigkeit an der Substratoberfläche stimmt gut mit der über den DC-Widerstand bestimmten Leitfähigkeit überein. Wird die Probe bis unter diese Grenztemperatur abgekühlt, so treten beim anschließenden Aufwärmen Widerstandsänderungen auf, die von der Oberflächenwelle nicht detektiert werden können. Erst der nahezu vollständige Durchgang durch den Phasenübergang führt dazu, dass der von der Oberflächenwelle wahrgenommene Widerstand mit dem aus den DC-Messungen wieder übereinstimmt.

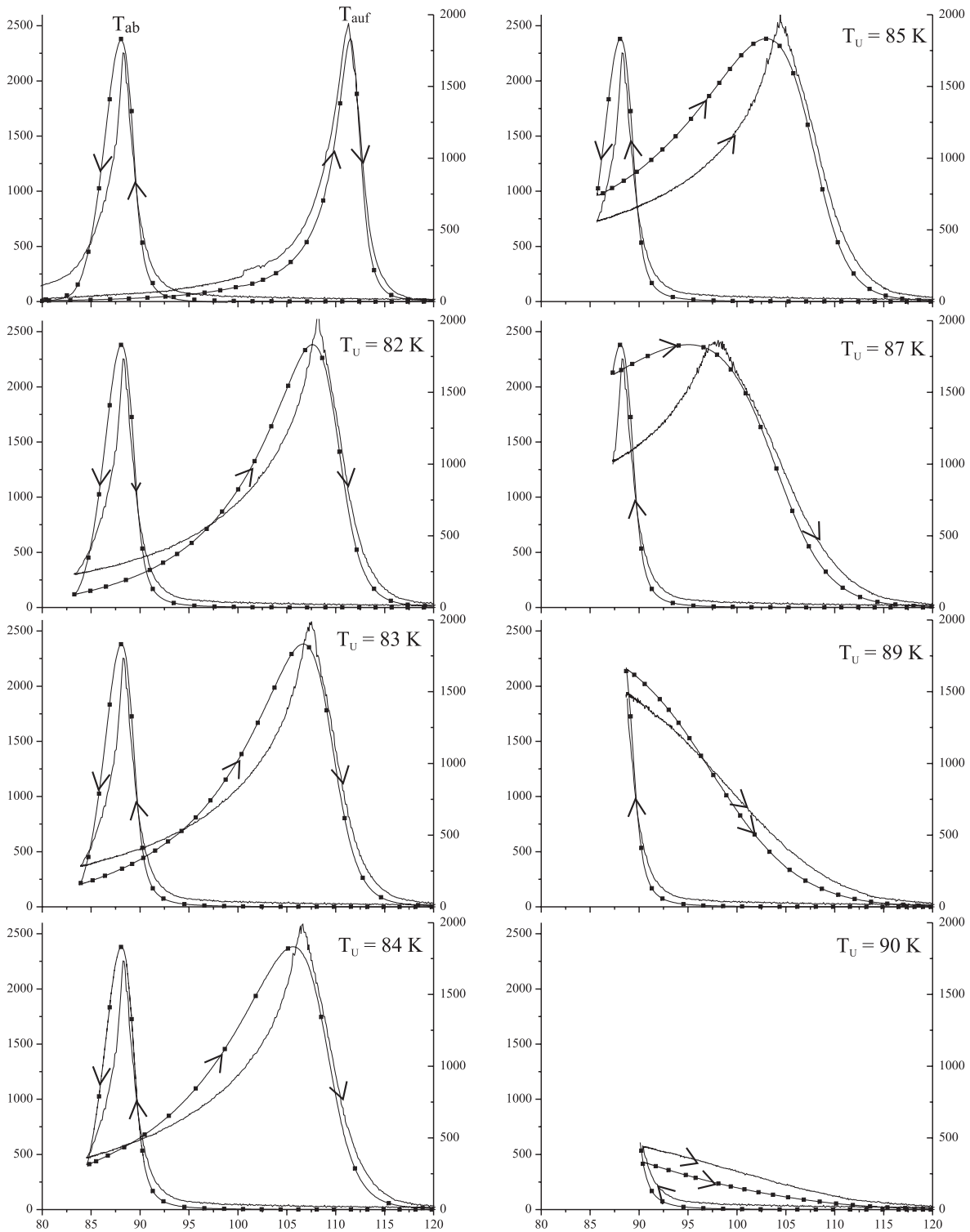


Abbildung 6.12: Charakterisierung der Hysterese durch einen Vergleich von gemessener Dämpfung (durchgezogene Linien) und der über die Leitfähigkeit berechneten Dämpfung (Linien mit Symbolen) bei einem vollen Temperaturdurchlauf (Diagramm oben links) sowie bei verschiedenen Werten von  $T_U$

Zur Deutung dieser Beobachtungen muss auf der Schicht, beim Aufwärmen aus einem unvollständigen Temperaturdurchlauf der Probe, eine inhomogene Leitfähigkeitsverteilung angenommen werden. Diese Inhomogenitäten treten nur im Bereich des Phasenübergangs unterhalb der Grenztemperatur von  $T = 90$  K auf. Oberhalb dieser Temperatur stimmen die Messkurven für alle Werte von  $T_U$  überein. Als Erklärung könnte zum einen eine Variation der Leitfähigkeit über die Schichtdicke angenommen werden. Die Oberflächenwelle ist zunächst nur auf die Eigenschaften an der Substratoberfläche sensitiv, im DC-Widerstand ist dagegen die Leitfähigkeit der gesamten Schichtdicke enthalten. Als zweiter möglicher Effekt könnte die Existenz hochleitfähiger Pfade in einer ansonsten wenig leitfähigen Schicht das gesamte Schichtsystem über den DC-Widerstand bereits als leitfähig erscheinen lassen. Die Oberflächenwelle würde in der gemittelten Flächenleitfähigkeit weiterhin isolierendes Verhalten detektieren.

Welcher Effekt tatsächlich für die vorliegenden Differenzen ausschlaggebend ist, kann im Rahmen von Experimenten mit Oberflächenwellen nicht geklärt werden. Hier wären z.B. orts aufgelöste Messungen der Leitfähigkeit mit Scanning Tunneling Mikroskopie nötig, um weitere Ergebnisse einfließen zu lassen. Beim Vergleich mit den in Abbildung 6.6 b) dargestellten Messungen, zeigt sich jedoch eine auffallende Übereinstimmung. Da in dieser Probe eine sehr große Hysterese auftritt, scheint dieses Phänomen vor allem mit Besonderheiten im Bereich der Hysterese verknüpft zu sein.

## 6.3 Einfluss von Oberflächenwellen auf $V_2O_3$

Durch die Abhängigkeit der  $V_2O_3$ -Übergangstemperatur vom hydrostatischen Druck und die damit verbundenen druckabhängigen Leitfähigkeitsänderungen ist ein starker Einfluss der Oberflächenwelle auf die Eigenschaften des Dünnschichtsystems am Phasenübergang zu erwarten.

### 6.3.1 Elektrischer Einfluss - Akustoelektrischer Effekt

Um den Einfluss der Oberflächenwelle auf das Elektronensystem des Dünnschichtsystems zu bestimmen, wurden auch an  $V_2O_3$  Messungen zum akustoelektrischen Effekt durchgeführt. Die Messungen wurden hier in kurzgeschlossener Messgeometrie im zeitaufgelösten Betrieb (siehe Kapitel 2 und 3) durchgeführt. In Abbildung 6.13 a) ist der akustoelektrische Strom in Abhängigkeit von der Temperatur für beide Laufrichtungen der Welle beim Aufwärmen und Abkühlen dargestellt.

Wie erwartet kann im isolierenden Bereich bei tiefen Temperaturen kein akustoelektrischer Strom festgestellt werden. Bei Temperaturen an denen die Dämpfung der Oberflächenwelle maximal wird, erfolgt der größte Energieübertrag an das Elektronensystem des  $V_2O_3$ -Films. Der akustoelektrische Strom wird bei dieser Temperatur

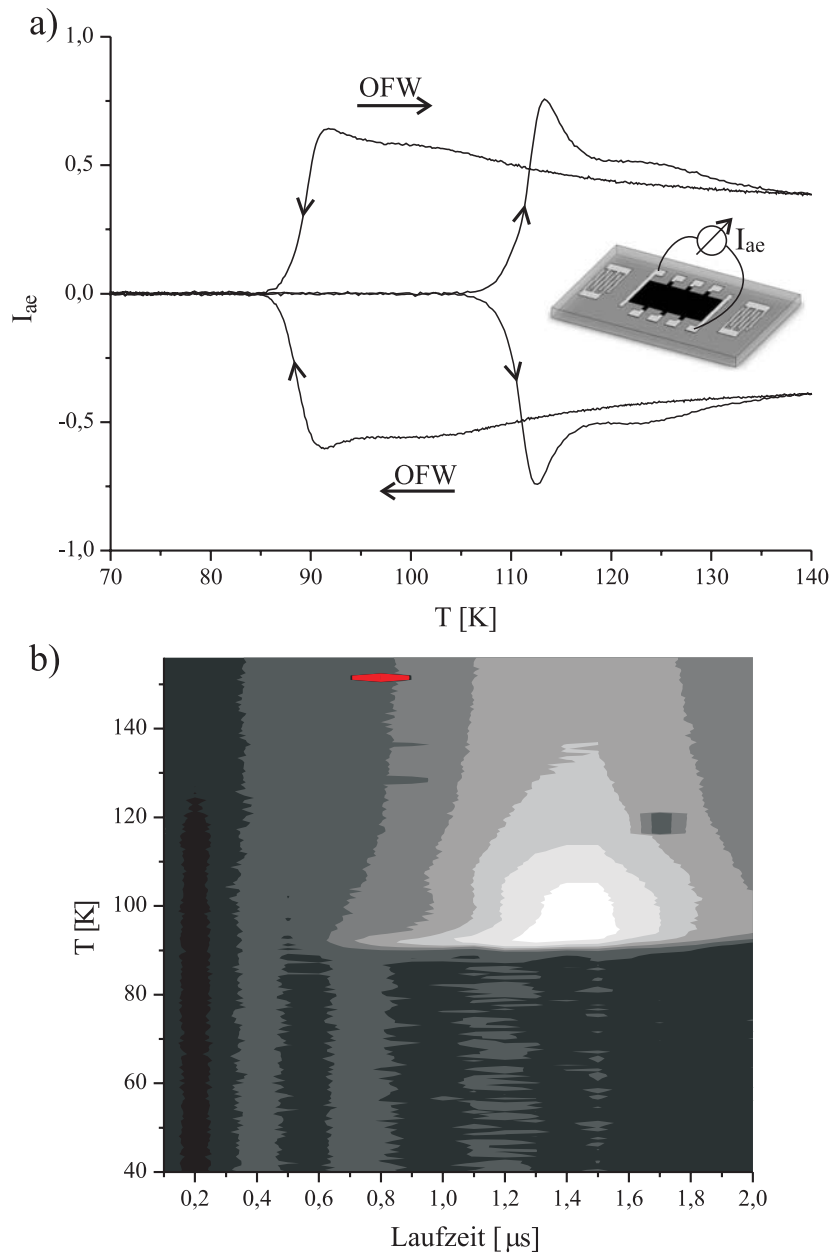


Abbildung 6.13: a) Zeitaufgelöster akustoelektrischer Strom in Abhängigkeit von der Temperatur für beide Laufrichtungen der Oberflächenwelle; b) Akustoelektrischer Strom in Abhängigkeit von Temperatur und Laufzeit der Oberflächenwelle beim Aufwärmen der Probe

maximal. Auch oberhalb des Dämpfungsmaximums im metallischen Bereich ist weiterhin ein akustoelektrischer Strom vorhanden, der hin zu höheren Temperaturen leicht abnimmt. Die Umkehr der Ausbreitungsrichtung der Welle führt zur Umkehr des Vorzeichens beim Strom. Verwendet man für einen IDT eine um etwa  $\Delta P = 1$  dBm geringere Anregungsleistung, so sind beide Kurven annähernd identisch.

Durch die Methode der zeitaufgelösten Messung kann ein direkter Übertrag des elektrischen Hochfrequenzsignals auf die Messstruktur ausgeschlossen werden. In Abbildung 6.13 b) ist bei dem in Abhängigkeit von Temperatur und Laufzeit der Oberflächenwelle aufgezeichneten Strom über den gesamten Temperaturbereich eine Verzögerung zwischen dem elektrischen Hochfrequenzsignal ( $t = 0$ ) und dem Auftreten des akustoelektrischen Stroms zu erkennen.

Ein druckabhängiger anomaler Anteil beim akustoelektrischen Effekt, wie er bei den Messungen an  $LaCaMnO_3$  festgestellt wurde, könnte auch hier über die im  $V_2O_3$  auftretenden druckabhängigen Leitfähigkeitsänderungen induziert werden. Wie in Kapitel 5 beschrieben ist dazu jedoch eine ausgezeichnete Richtung der Schicht nötig. Das Auftreten dieses Effekts konnte bisher an keiner Probe nachgewiesen werden.

### 6.3.2 Mechanische und thermische Einflüsse

Wie bereits theoretisch beschrieben, können Oberflächenwellen über die induzierten mechanischen Verspannungen die  $V_2O_3$ -Schicht beeinflussen. Ändert man bei zeitaufgelösten Messungen mit dem üblichen Verhältnis von Periode zu Pulsbreite von  $100 \mu s : 1 \mu s$  die Leistung, so zeigt sich jedoch kein merklicher Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Schicht. Um diesen Effekt zu verstärken werden die Oberflächenwellen deshalb im kontinuierlichen Betrieb (cw - continuous wave) bei unterschiedlichen Leistungen oder im gepulsten Betrieb bei einer Leistung von  $P = 30$  dBm aber unterschiedlichen Verhältnissen von Periode zu Pulsbreite bis hin zum cw-Betrieb angeregt. Im zeitlichen Mittel erhält man auch dabei eine lineare Zunahme der eingebrachten Leistung.

Um Verfälschungen des Transmissionssignals durch eine Überlagerung des Signals der Oberflächenwellen und des elektrischen Übersprechens auszuschließen, wurde beim gepulsten Betrieb, auch die Möglichkeit einer „quasi-Zeitauflösung“ genutzt. Die Messung des transmittierten Signals erfolgt dabei innerhalb der letzten Mikrosekunde des ankommenden Signals, also dem zeitlichen Bereich, in dem kein elektrisches Hochfrequenzsignal mehr an der Probe anliegt. Eine Beeinflussung des detektierten Signals, z.B. über Reflexionen an den Kanten des Chips die zu größeren Laufzeitverzögerungen führen, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

In Abbildung 6.14 ist der Einfluss einer Oberflächenwelle auf den elektrischen Widerstand und das Transmissionssignal der Welle bei verschiedenen Pulsängen in Abhän-

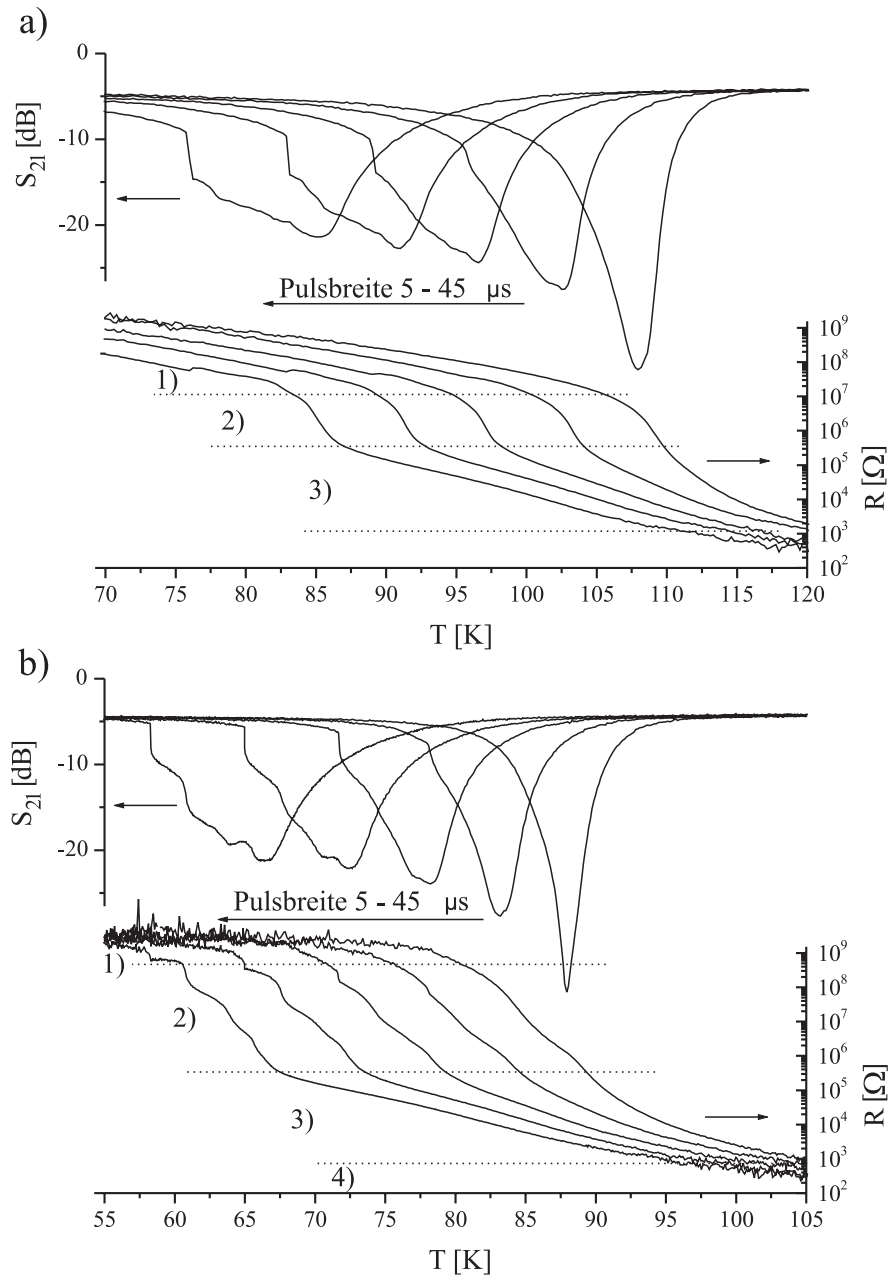


Abbildung 6.14: Widerstand und Transmission bei einer Leistung von  $P = 30$  dBm und einer Periode von  $t_{\text{Periode}} = 50 \mu\text{s}$ , die Pulsbreite wurde von  $t_{\text{Puls}} = 5 \mu\text{s}$  bis  $45 \mu\text{s}$  in Schritten von  $10 \mu\text{s}$  variiert: a) aufwärmen, b) abkühlen. Die Einteilung der vier Bereiche des Widerstandsverhaltens erfolgt nach der Definition aus Kapitel 6.2.4.

gigkeit von der Temperatur dargestellt. Im Widerstand erkennt man zunächst eine annähernd lineare Verschiebung des Übergangs zu niedrigeren Temperaturen, mit einer maximalen Größe von etwa  $\Delta T = 25$  K. Die bereits bei den Hysteresemessungen angewandte Einteilung der Kurven beim Aufwärmen und Abkühlen in vier Bereiche soll auch hier verwendet werden.

Über alle Pulslängen zeigen sich nahezu identische Widerstandswerte an den Grenzen der einzelnen Bereiche. Deutliche Unterschiede gibt es dagegen bei der Breite der beiden Temperaturbereiche und damit Unterschiede bei den Steigungen des Widerstands in den beiden Bereichen 2) und 3) (nach den Definitionen aus Kapitel 6.2.4, siehe auch Abbildung 6.14). Im Bereich 2) nimmt die Steigung stark zu, während sie im Bereich 3) abnimmt, der Übergangspunkt zwischen den beiden tritt zunehmend deutlicher hervor. Im Bereich 2 erhält man beim Aufwärmen der Probe bei hohen Leistungen der Oberflächenwelle zusätzlich eine ausgeprägte Substruktur. In der Substruktur finden sich wiederum Abschnitte großer und kleiner Steigung.

Bei Betrachtung der Transmissionskurven zeigt sich eine ebenfalls annähernd lineare Verschiebung des Dämpfungsmaximums, die maximale Dämpfung der Probe nimmt gleichzeitig ab. Mit steigender Leistung kommt es jedoch zu einer deutlichen Aufweitung des Maximums und auf der Tieftemperaturflanke des Dämpfungspeaks ebenfalls zur Ausbildung einer Substruktur. Besonders auffallend ist hier das Auftreten eines Sprungs in der Dämpfung, der mit zunehmender Leistung größer wird.

Zur Erklärung der Verschiebung von  $T_C$  zu niedrigeren Temperaturen können zunächst zwei Mechanismen dienen. Zum einen ist dies eine Erwärmung der Probe durch die im Dämpfungsmaximum dissipierte Leistung. Diese wird jedoch nicht vom Temperatursensor im Probenstab wahrgenommen, die Übergangstemperatur verschiebt sich zu scheinbar tieferen Temperaturen. Als zweite Möglichkeit kann eine tatsächliche Erniedrigung der Übergangstemperatur durch Druck auf das Dünnschichtsystem hervorgerufen werden, entsprechend dem für  $V_2O_3$  bestimmten Phasendiagramm siehe (Abbildung 2.14). Beide Effekte würden zunächst nur eine Verschiebung bewirken. Berücksichtigt man jedoch die Dämpfung der Oberflächenwelle über die Schichtlänge, so ergibt sich eine Abnahme der Leistung und der mechanischen Auslenkung über die Laufstrecke der Welle. Die Übergangstemperatur ist damit vom Ort  $z$  auf der Probe abhängig. Man erhält für die Dämpfung durch das Dünnschichtsystem:

$$\Gamma(T) = \int_z \Gamma(z, T) dz = \frac{K^2}{2} \frac{2\pi}{\lambda} \int_z \frac{\sigma(T(z))/\sigma_m}{1 + (\sigma(T(z))/\sigma_m)^2} dz \quad (6.8)$$

Am Ort  $z = 0$  soll die Verschiebung der Übergangstemperatur  $\Delta T$  betragen. Mit der gemessenen Temperatur  $T_{C_{ernox}}$  am Temperatursensor und der Bestimmung der ortsabhängigen Proben temperatur mit einer exponentiellen Leistungsabnahme über die Länge der Schicht kann man dann die ortsabhängige Übergangstemperatur auf der

Probe berechnen:

$$T(z) = T_{Cernox} + \Delta T(1 - e^{-z/\Gamma}) \quad (6.9)$$

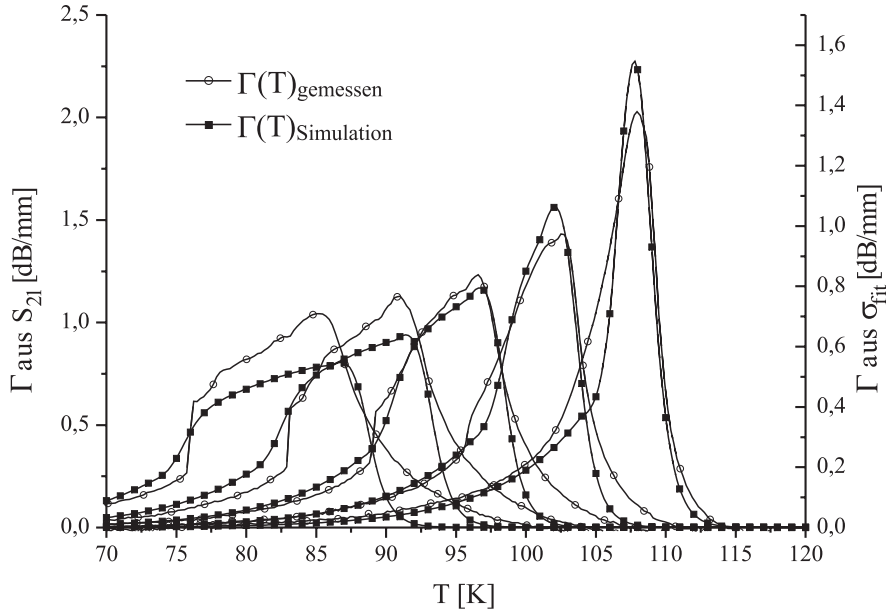


Abbildung 6.15: Dämpfung eines Schichtsystems in Abhängigkeit von der Temperatur, bestimmt aus Transmissionsmessungen bei einer Leistung von  $P = 30$  dBm und einer Periode von  $t_{Periode} = 50$   $\mu$ s, die Pulsbreite wurde von  $t_{Puls} = 5$   $\mu$ s bis  $t_{Puls} = 45$   $\mu$ s in Schritten von 10  $\mu$ s variiert (ungefüllte Kreise); zum Vergleich dazu die berechnete Dämpfung mit einer über die Schichtlänge abnehmenden Oberflächenwellenleistung nach Gleichungen 6.8 und 6.9 (gefüllte Quadrate), für  $\Delta T$  wurde eine lineare Zunahme zugrunde gelegt

Bestimmt man aus einer Leitfähigkeitskurve, berechnet aus den gemessenen DC-Widerstandskurven ohne Oberflächenwelle, nun eine Gleichung für  $\sigma(T)$ , so kann die ortsabhängige Dämpfung bestimmen werden. Integriert über die Probenlänge ergibt sich dann die gesamte Dämpfung über die Probe. In Abbildung 6.15 ist ein Vergleich der gemessenen Dämpfung und der mit Gleichung 6.9 berechneten Dämpfung zu sehen. Die Verschiebung des Maximums, dessen Abnahme mit der Verschiebung und die Aufweitung auf der Seite der Tieftemperaturflanke des Dämpfungspeaks kann durch diese theoretische Näherung sehr gut beschrieben werden. Für die Hochtemperaturflanke liefert die Näherung nur bei geringen Leistungen gute Werte, bei höherer Leistung kommt es dort zu Abweichungen. Auch die Substruktur und der Sprung der Tieftemperaturseite können damit nicht erklärt werden.



### On-Chip Temperatursensor

Bei den Untersuchungen zur Beeinflussung des Substrats durch Oberflächenwellen konnte, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, eine maximale Erwärmung von  $\Delta T = 14$  K bei einer Leistung von  $P = 30$  dBm festgestellt werden. Die erhöhte Dämpfung durch das Schichtsystem im Bereich der kritischen Leitfähigkeit kann zu einer zusätzlichen Erwärmung der Probe führen. Zur Detektion dieses Effekts sowie zur Vermessung von Temperaturgradienten auf der Probe wurde eine Probengeometrie mit zusätzlichen Temperatursensoren entworfen (siehe Abbildung 6.16).

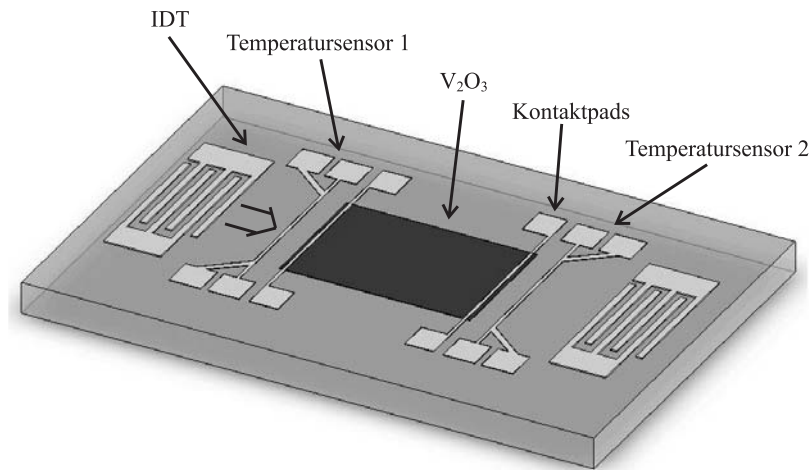
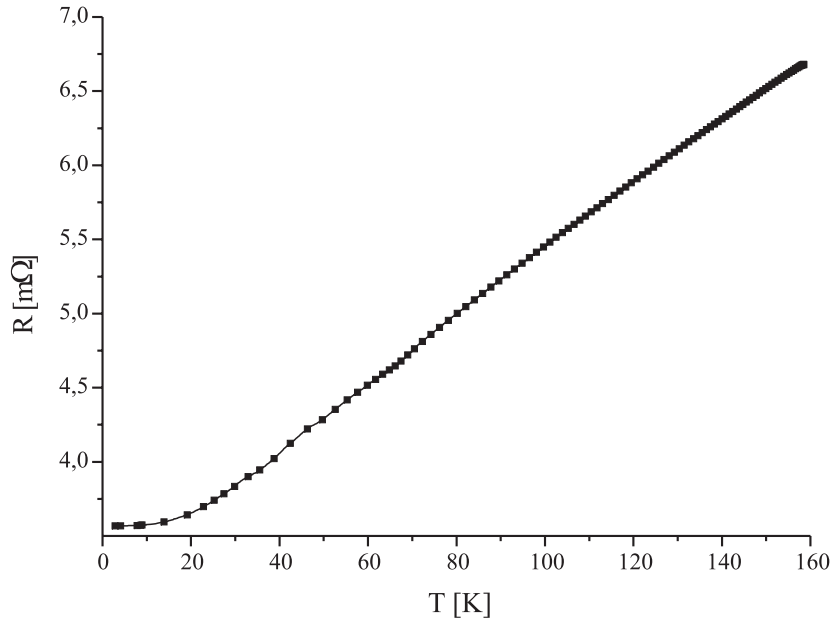


Abbildung 6.16: Chip mit integrierten Temperatursensoren in der Laufstrecke der Oberflächenwelle nahe am Dünnschichtsystem (Länge  $l = 1$  mm, Breite  $b = 10$   $\mu\text{m}$ , bestehend aus 5 nm Titan und 50 nm Gold)

Auf beiden Seiten des Dünnschichtsystems ist in größtmöglicher räumlicher Nähe dazu über die gesamte Breite der Laufstrecke der Oberflächenwelle ein Temperatursensor aufgebracht. Die Sensoren haben eine Länge von  $l = 1$  mm, eine Breite von  $b = 10$   $\mu\text{m}$  und bestehen aus einem Doppellagensystem 5 nm Titan und 50 nm Gold. Im Temperaturbereich von 30 bis 300 K kann deren Widerstandsverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur linear genähert werden (siehe Abbildung 6.17). Zur exakten Charakterisierung wurde zunächst eine temperaturabhängige Kalibrierung aufgezeichnet. Unter der idealisierten Annahme, dass ohne Oberflächenwellen keine Temperaturdifferenz zwischen den On-Chip-Sensoren und dem Sensor des Probenstabs besteht, wurden daraus für beide Sensoren die Umrechnungsfaktoren zwischen Temperatur und Widerstand bestimmt. Zur Unterscheidung wird der Sensor auf der Seite des anregenden IDTs als Sensor 1, der andere als Sensor 2 bezeichnet.

Bei einer konstanten Anregungsleistung von  $P_{IDT} = 30$  dBm und einer konstanten Periode von  $t_{Periode} = 50$   $\mu\text{s}$  wurden wiederum Transmissionsmessungen bei unterschiedlichen Pulslängen durchgeführt. Vergleicht man die Temperatur der beiden On-



Abbildungung 6.17: Kalibrierkurve von Temperatursensor 1 beim Aufwärmen der Probe, ab  $T = 30$  K erhält man in sehr guter Näherung lineares Verhalten

Chip-Sensoren mit dem Sensor am Probenstab, so ergibt sich bei der Zunahme der gemittelten Leistung eine annähernd lineare Temperaturzunahme des gesamten Chips über einen sehr großen Temperaturbereich. Diese Zunahme ist unabhängig vom Dämpfungsverhalten des Dünnschichtsystems und beträgt bis zu  $\Delta T = 10$  K. Im Bereich des Dämpfungsmaximums der Schicht bildet sich auf der Probe ein Temperaturgradient aus. Hier kann man eine deutliche Erwärmung von Sensor 1 erkennen, der Einfluss auf Sensor 2 kann vernachlässigt werden (siehe Abbildung 6.18).

Die Temperaturverschiebung des Phasenübergangs muss also zum großen Teil auf eine durch Oberflächenwellen induzierte Erwärmung der Probe zurückgeführt werden. Auch die theoretische Annahme einer ortsabhängigen Temperatur auf der Probe, wie sie in den Gleichungen 6.8 und 6.9 zugrunde gelegt wird, kann bestätigt werden. Wie durch die theoretisch bestimmten Daten gezeigt wurde, muss das Maximum der Dämpfung bzw. die Hochtemperaturflanke des Dämpfungspeaks dem Teil der Probe zugeordnet werden, der dem anregenden IDT abgewandt ist. Die Position der Tieftemperaturflanke des Peaks wird durch die Temperatur der Seite bestimmt, die dem anregenden IDT zugewandt ist.

Vergleicht man die Temperaturverschiebung des Dämpfungsmaximums mit der Temperaturdifferenz am Sensor 2 so erhält man einen um fast 50 % erhöhten Wert. Ein ähnliches Ergebnis erhält man für die Temperaturverschiebung der Tieftemperaturflanke des Dämpfungspeaks. Besonders auffällig werden diese Differenzen erst für hohe Leistungen der Oberflächenwelle. Die Verschiebung der Übergangstemperatur kann also

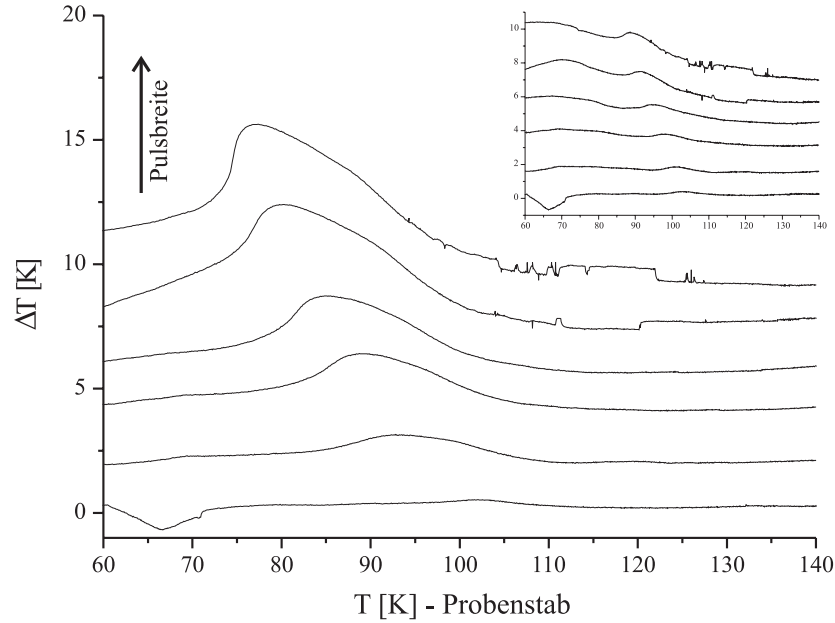


Abbildung 6.18: Temperaturerhöhung des On-Chip-Sensors (Sensor 1) gegenüber dem Cernoxsensor des Probenstabs, angetragen gegen die Temperatur des Probenstabs. Im kleinen Diagramm ist die entsprechende Temperaturänderung von Sensor 2 dargestellt.

nicht allein einer Erwärmung der Probe zugeschrieben werden.

### Mechanische Beeinflussung

Die Messungen mit den On-chip-Tempersensoren deuten darauf hin, dass neben einer Erhöhung der Probentemperatur durch die Oberflächenwelle auch der dynamische Druck der Welle zur Änderung der Übergangstemperatur von  $V_2O_3$  führen kann. Betrachtet man in Abbildung 2.14 die Druckabhängigkeit von  $T_C$  so ergibt sich im Bereich von  $p = 0$  zunächst eine lineare Abhängigkeit. Im Bereich eines Maximaldrucks von  $|p_{max}| < 4$  kbar ist die Verschiebung von  $T_C$ , induziert von Druck- oder Zugkräfte durch die dynamischen Verspannungen der Welle, jeweils identisch. Im Mittel sollte es damit keine Veränderungen geben, eine Verbreiterung des Übergangsbereichs kann jedoch erwartet werden. Bei Zugkräften mit  $p_{max} < -4$  kbar gibt es keine weitere Zunahme von  $T_C$ . Bei großen dynamischen Verspannungen ergibt sich dann im Mittel eine Absenkung der Übergangstemperatur. Die dynamische Modulation der Verspannungen im Kristall kann also eine zusätzliche Verschiebung der Übergangstemperatur im Bereich hoher Leistungen der Oberflächenwellen erklären, die allein mit dem Modell der Temperaturerhöhung nicht zu deuten wäre. Auch die zusätzliche Aufweitung des Maximums kann durch mechanische Spannungen erklärt werden.

Wie bereits beschrieben ist sowohl bei den Aufwärm- als auch bei den Abkühlkurven auf der Tieftemperaturseite des Dämpfungsmaximums ein Sprung zu beobachten, des-

sen Höhe mit steigender Leistung zunimmt. Die Schicht besitzt beim Auftreten des Sprungs bereits einen sehr hohen DC-Widerstand, in der Leitfähigkeit ist an dieser Stelle ebenfalls ein kleiner Sprung festzustellen. Eine Erklärung durch die Erwärmung der Probe ist hier nicht möglich, entsprechend muss dieser Effekt auf eine rein mechanische Änderung der Leitfähigkeit oder Elastizität der Schicht bei großen dynamischen Verspannungen zurückgeführt werden (siehe Abbildung 6.19).

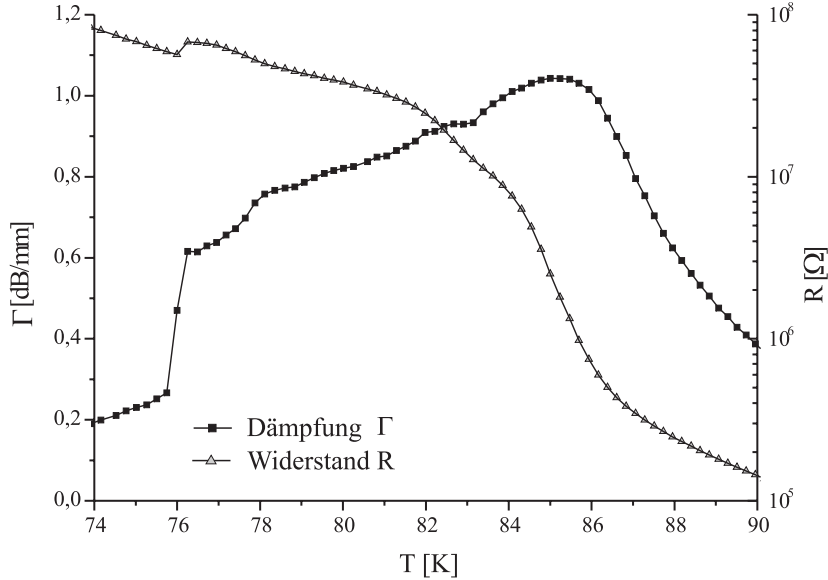


Abbildung 6.19: Sprunghafte Änderung der Dämpfung beim Aufwärmen der Probe ( $128^\circ$ -rot  $LiNbO_3$  mit 250 nm  $V_2O_3$ ) und DC-Widerstand bei einer Anregungsleistung von 30 dBm (Periode 50  $\mu$ s, Pulslänge 45  $\mu$ s)

Auch in der DC-Leitfähigkeit treten beim Abkühlen der Probe mit zunehmender Leistung der Oberflächenwelle Anomalien in Form von Substrukturen auf. Hierbei wechseln sich Bereiche großer und kleiner Widerstandsänderungen ab. Ähnliche Ergebnisse bei Messungen des DC-Widerstands unter großem hydrostatischem Druck sind auch bei [Grganovic03] zu finden. Beim Abkühlen der Probe werden dort ebenfalls abgestufte Änderungen im Widerstand festgestellt, bei den Aufwärmessungen treten diese Stufen auch dort nicht auf (siehe Abbildung 6.20). Eine Erklärung dieser Substrukturen ist auf Grund der bisherigen Ergebnisse noch nicht möglich.

## 6.4 Zusammenfassung

Vergleicht man die Ergebnisse der unterschiedlichen Messungen so erhält man zusammenfassend ein in sich geschlossenes Bild. Auch der Vergleich mit Messungen an  $V_2O_3$  aus weiteren Veröffentlichungen sowie Erkenntnisse an Systemen die ein ähnliches Übergangsverhalten zeigen kann die Ergebnisse dieser Arbeit erhärten.

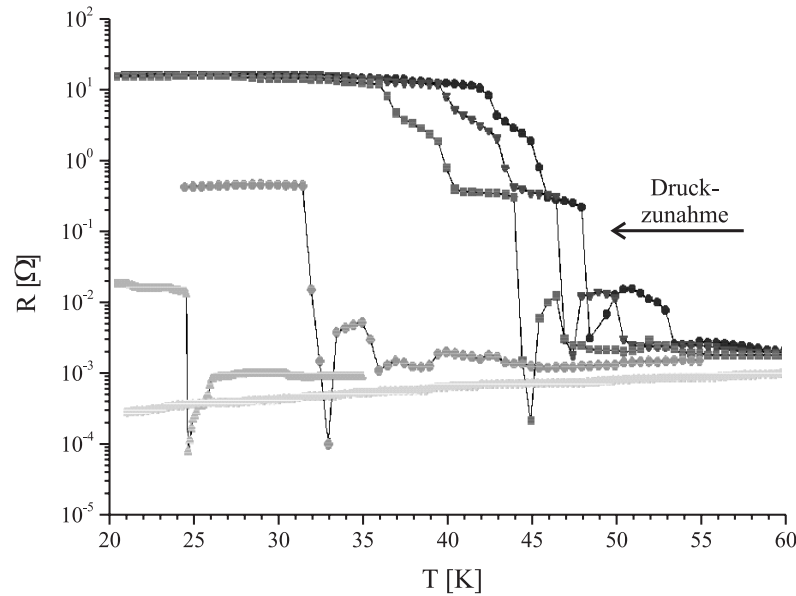


Abbildung 6.20: Widerstandsverlauf von  $V_2O_3$  in Abhängigkeit von der Temperatur unter hohem Druck, gezeigt werden Abkühlmessungen (nach [Grganovic03])

### Zwei-Phasen-Modell des Übergangs

Bei den DC-Widerstandsmessungen kann bei einigen Proben das Verhalten der Widerstandsänderung am Phasenübergang in zwei Bereiche eingeteilt werden. Genauere Untersuchungen zum Hystereseverhalten zeigen hier deutliche Unterschiede, die von der Starttemperatur des Aufwärmvorgangs abhängen. Auch der Vergleich der DC-Messungen mit den Dämpfungsmessungen an Oberflächenwellen zeigt in beiden Temperaturbereichen unterschiedlich große Differenz zwischen den Ergebnissen. Damit können als Unterschiede vor allem Inhomogenitäten in der Leitfähigkeit bestimmt werden, die in beiden Phasen unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Durch die verschiedenartigen Detektionsmechanismen der Messmethoden ist deren Einfluss in den Ergebnissen wiederzuerkennen. Über den Einfluss hoher mechanischen Verspannungen auf den Film zeigen sich unterschiedlich stark ausgeprägte Änderungen in den beiden vorhergesagten Phasen.

Bei EXAFS-Messungen (extended X-ray absorption fine structures) an  $V_2O_3$ -Einkristallen bei verschiedenen Temperaturen [Pfalzer05] zeigt sich, dass sich die strukturellen Änderungen in der Basalebene über einen weitaus größeren Temperaturbereich erstrecken als der über das magnetische Verhalten festgelegte Phasenübergang. Bei Untersuchungen des magnetischen und elektrischen Verhaltens an  $V_2O_3$ -Einkristallen unter Druck [Carter94] zeigen sich oberhalb des Phasenübergangs bereits erste Änderungen im Widerstandsverhalten. Die magnetische Suszeptibilität ändert sich mit zunehmendem Druck über einen stark verbreiterten Temperaturbereich hinweg. Auch bei ersten

Messungen an  $V_2O_3$  Dünnschichtsystemen auf  $LiNbO_3$  [Müller05] konnten Differenzen zwischen der gemessenen und der durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmten Schallgeschwindigkeit festgestellt werden, die ebenfalls als Indiz für ein Zwei-Phasen-Modell des Metall-Isolator-Übergangs gedeutet werden.

### Anomalien der elastischen Konstanten

Sowohl die erhöhte Dämpfung der Oberflächenwellen im Bereich des Phasenübergangs, als auch die Differenzen zwischen der gemessenen und berechneten Geschwindigkeit der Welle deuten auf große Änderungen der elastischen Konstanten hin. Wie über die Energieerhaltung vorausgesagt, nehmen die reellen elastischen Konstanten, zuständig für die Energiespeicherung, beim Phasenübergang ab, die imaginären elastischen Konstanten, als Größe der in Wärme umgewandelten Energie, nehmen zu.

Auch Messungen an anderen Materialien mit strukturellem Phasenübergang zeigen ähnliche Ergebnisse. Verwiesen sei hier auf Messungen am martensitischem Übergang bei  $NiTi$ -Legierungen [Kaack02] oder die Untersuchung geschichteter molekularer Kristalle  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2X$  [Frikach00]. Die theoretische Vorhersage von Anomalien bei der Schallgeschwindigkeit am Mott-Übergang [Hassan05] stimmt ebenfalls mit den gefundenen Ergebnissen überein. Ein weiteres Indiz für anomales Verhalten am Phasenübergang stellt die Zunahme des aus EXAFS-Messungen an  $V_2O_3$  berechneten Debye-Waller Faktors dar, der eine Delokalisierung der Sauerstoffatome im Gitter beschreibt. Selbst bei Phasenübergängen in biologischen Systemen wird in der Literatur von Änderungen der elastischen Konstanten berichtet. Bei [Schneider99] werden dazu z.B. temperaturabhängige Messungen an Phospholipiden vorgestellt die eine große Zunahme der Viskosität im Bereich des Übergangs zeigen (siehe Abbildung 6.21).

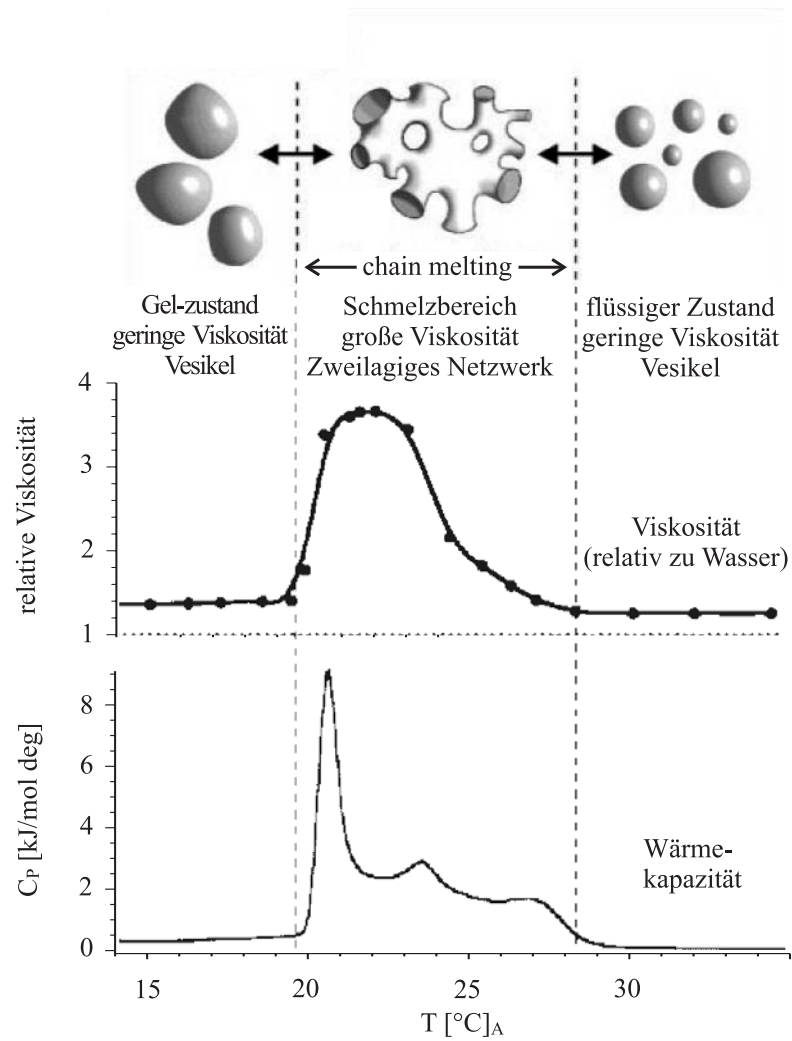


Abbildung 6.21: Wärmekapazität, Viskosität und strukturelle Änderungen am temperaturinduzierten Phasenübergang des Lipids DMPG (nach [Schneider99])





# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen am Metall-Isolator-Übergang von  $LaCaMnO_3$ - und  $V_2O_3$ - Dünnschichtsystemen auf piezoelektrischem  $LiNbO_3$  durchgeführt. Der Vergleich von DC-Widerstandsmessungen und Transmissionmessungen mit Oberflächenwellen kann durch die unterschiedlichen Detektionsmechanismen neue Erkenntnisse über den Bereich des Phasenübergangs bringen. Neben der Verwendung der Oberflächenwellen als Sensor wird auch der Einfluss der Welle auf die Filme demonstriert. Die verwendeten Dünnschichtsysteme zeigen einige wesentliche Differenzen, in denen sich die Unterschiede der Materialsysteme wiederfinden.

### Messungen an Dünnschichtsystemen

An  $LaCaMnO_3$ -Filmen kann mit Oberflächenwellen der Phasenübergang beobachtet werden, die genauere Untersuchung gestaltet sich jedoch sehr schwierig. Die Leitfähigkeit der Schichten zeigt zum Teil sehr große Abweichungen zur kritischen Leitfähigkeit und liegt damit in einem Widerstandsbereich, für den Oberflächenwellen kaum sensitiv sind. Auch die Sensitivität orts aufgelöster Messungen liegt weit oberhalb der tatsächlichen Korngrößen, so dass keine Inhomogenitäten beobachtet werden konnten. Durch den anomalen akustoelektrischen Effekt kann jedoch sehr gut ein Einblick in druckabhängige Leitfähigkeitsänderungen genommen werden. Auch erste Messungen zu deren Magnetfeld- und Leistungsabhängigkeit konnten hier vorgestellt werden. Eine Übertragung dieser Ergebnisse auf  $LaCaMnO_3$ -Volumenmaterial oder  $LaCaMnO_3$ -Filme auf anderen Substraten ist mit Schwierigkeiten verbunden, da im Schichtwachstum und beim Phasenübergang doch einige Abweichungen festzustellen waren.

Bei der Vermessung von  $V_2O_3$ -Filmen kann dagegen, durch die Leitfähigkeitsänderungen der Schicht um einige Größenordnungen, über die Messung mit Oberflächenwellen eine sehr große Sensitivität erreicht werden. Die hohe Auflösung der Transmissionmessungen am Phasenübergang, zusammen mit dessen speziellen Eigenschaften, konnte neben der Bestätigung der DC-Widerstandsdaten einen ersten Einblick in das Verhalten

der elastischen Konstanten am Übergang geben. Auch erste Untersuchung der Eigenschaften von  $V_2O_3$ -Filmen im Bereich der Hysterese an Dünnschichtsystemen konnten durchgeführt werden. Die Beeinflussung des Dünnschichtsystems durch die Oberflächenwelle über elektrische, thermische und mechanische Wechselwirkungen ist ebenfalls möglich, womit sich einige Anwendungen im Bereich dynamischer Verspannungen eröffnen. Es zeigt sich, dass sich  $LiNbO_3$  sehr gut als Substrat für das Wachstum von  $V_2O_3$ -Filmen eignet. Damit ergibt sich eine kostengünstige Alternative zu den sonst verwendeten Substraten aus Diamant- oder Saphir-Plättchen.

### Ausblick

Da das Verhältnis  $d/\lambda$  von Filmdicke und Wellenlänge linear in die Geschwindigkeitsänderungen durch die mechanischen Eigenschaften des Dünnschichtsystem eingeht, sind über Änderungen dieses Verhältnisses weitere Erkenntnisse zu erwarten. Bisherige Untersuchungen an Filmen mit unterschiedlichen Dicken zeigten jedoch kein einheitliches Bild, die Änderung von Verspannungen im Film selbst scheint hier weit größeren Einfluss zu zeigen. Durch entsprechende Messungen an einem Film mit mehreren IDTs bei unterschiedlichen Resonanzfrequenzen, die zusätzlich auch für die Anregung von harmonischen Vielfachen ausgelegt sind, sollten auch quantitative Aussagen zu den elastischen Konstanten und deren Änderungen möglich sein.

Bei der Messung der elastischen Parametern des Films zeigt sich, dass die von der elektrischen Leitfähigkeit hervorgerufenen Effekte auf Dämpfung und Geschwindigkeit die Ergebnisse sehr stark dominieren und deren Deutung zum Teil fast unmöglich machen. Die Anwendung hochpräziser Geschwindigkeitsmessmethoden, wie die Bestimmung der Resonanzfrequenz des aus den beiden IDTs gebildeten Oszillators, ist nicht mehr möglich. Eine Möglichkeit diesen Einfluss aufzuheben ist die Prozessierung einer metallischen Pufferschicht zwischen Substrat und Film. Auf ersten Proben konnte bereits die Abscheidung von  $V_2O_3$ -Filmen auf Metallen demonstriert werden. Um den Einfluss der elastischen Konstanten des Dünnschichtsystems nicht zu stark abzuschwächen sind hier jedoch noch Verbesserungen nötig, unter anderem die Optimierung der Dicke der Metallschicht und deren Materialzusammensetzung.

Gerade für  $V_2O_3$  können durch die optische Transparenz von  $LiNbO_3$  für Wellenlängen im Bereich von 0,4 bis 5,0  $\mu\text{m}$ , zusammen mit den optischen Eigenschaften von  $V_2O_3$  am Phasenübergang, einige weitere interessante Ergebnisse mit optischen Messungen erwartet werden. Besonders dynamische Modulationen an  $V_2O_3$  oder die Anwendung von Stehwellen können die Erzeugung von Bereichen mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften auf den Filmen ermöglichen.

Eine weitere zukünftige Methode zur Untersuchung der elastischen Materialeigenschaften kann die Herstellung freitragender Filme im Mikro- und Nanometerbereich sein (siehe z.B. [Hörner01]). Dies sollte durch die substratungebundene Methode zur Ab-

scheidung der  $V_2O_3$ -Filme sehr gut realisierbar sein. Die Anregung der Eigenschwingungen dieses Systems, entweder durch Hochfrequenzsignale im hohen Magnetfeld oder auch hier mit Oberflächenwellen [Beil04], ermöglicht dann direkte Rückschlüsse auf die Materialeigenschaften.

Der Vergleich der beiden verschiedenen Materialsysteme konnte bereits einige Anforderungen an zukünftig zu untersuchende Filme definieren. Zur Detektion der elektrischen Eigenschaften ist die kritische Leitfähigkeit des Systems zu beachten, da nur in diesem Bereich eine entsprechend hohe Auflösung möglich ist. Messungen an Systemen mit einer Leitfähigkeit weit ober- oder unterhalb der kritischen Leitfähigkeit ermöglichen die Bestimmung der elastischen Eigenschaften.

Neben der großen Sensibilität auf kleinste Änderungen, erhält man mit getaperten IDTs eine Möglichkeit die Flächenleitfähigkeit oder Elastizität einzelner Probenteile zu vermessen. Zusätzlich zu der Möglichkeit mit Oberflächenwellen Leitfähigkeitsmessungen ohne elektrische Kontakte durchzuführen, sind so auch funkabfragbare Sensoren realisierbar.

Die bisherigen Ergebnisse an Dünnschichtsystemen zeigen sehr schön die mögliche Zusammenarbeit von Materialforschung und Oberflächenwellentechnik auf. Gerade Metall-Isolator-Übergänge und strukturelle Phasenübergänge bieten auch in der Zukunft ein weites Feld für Untersuchungen mit dieser Methode an.



# Literaturverzeichnis

- [Becker02] T. Becker, C. Streng, V. Moshnyaga, B. Damaschke, N. Shannon and K. Samwer, *Intrinsic Inhomogenities in Manganite Thin Films Investigated with Scanning Tunneling Spectroscopy*, Physical Review Letters, 89, 23 (2002), 237203-1
- [Beil04] F.W. Beil, *Akustische Hochfrequenzanregung von Nanoresonatoren auf Halbleiterbasis*, Ludwigs-Maximilians-Universität München, Dissertation, 2004
- [Boborykina95] E. N. Boborykina, S. E. Nikitin, and F. A. Chudnovskii, *Study of thin films and single crystals of  $V_2O_3$  in the region of phase transitions by a surface acoustic wave method*, Fizika Tverdogo Tela, 37, 1 (1995), 271
- [Brückner83] W. Brückner, H. Oppermann, W. Reichelt, J.I. Terukow, F.A. Tschudnowski, E.Wolf, *Vanadiumoxide*, Akademie-Verlag Berlin (1983)
- [Burgy01] J. Burgy, M. Mayr, V. Martin-Mayor, A. Moreo and E. Dagotto, *Colossal Effects in Transition Metal Oxides Caused by Intrinsic Inhomogeneities*, Physical Review Letters, 87, 27 (2001), 277202-1
- [Castellani78] C. Castellani, C.R. Natoli and J.Ranninger, *Magnetic Structure of  $V_2O_3$  in the insulating phase; Insulating phase of  $V_2O_3$ : An attempt at a realistic calculation; Metal-insulator transition in pure and Cr-doped  $V_2O_3$* , 18, 9 (1978), 4945-5013
- [Carter94] S.A. Carter, T.F. Rosenbaum, M. Lu, and H.M. Jaeger, *Magnetic an transport studies of pure  $V_2O_3$  under pressure*, Physical Review B, 49, 12 (1994), 7898
- [Cole41] K.S. Cole, R.H. Cole, *Dispersion and Absorption in Dielectrics*, Journal of Chemical Physics, 9, (1941), 341

- [Dagotto01] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, *Colossal Magnetoresistant Materials: The key Role of Phase Separation*, Physics Reports, 344 (2001), 1-153
- [Datta86] S. Datta *Surface Acoustic Wave Devices*, Prentice-Hall, 1986
- [Dernier70] P. D. Dernier and M. Marezio, *Crystal Structure of the Low-Temperature Antiferromagnetic Phase of  $V_2O_3$* , Physical Review B, 2, 9 (1970), 3771
- [Feinleib67] J. Feinleib and W. Paul, *Semiconductor-To-Metal transition in  $V_2O_3$* , Physical Review, 155, 3 (1967), 841
- [Föex46] M. Föex, *Dilatometric and electric studies of the anomaly of vanadium sesquioxide at low temperatures*, Compt. rend., 223 (1946), 1126
- [Frikach00] K. Frikach, M. Poirier, M. Castonguay and K.D. Truong, *Elastic study of antiferromagnetic fluctuations in the layered organic superconductors  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2X$* , Physical Review B, 61, 10 (2000), R6491
- [Grganovic03] A. Grganovic, *Anpassung und Einsatz einer Diamantdruckzelle zur Untersuchung elektronischer Transporteigenschaften am Beispiel des Metall-Isolator-Systems  $V_2O_3$* , Universität Augsburg, Diplomarbeit, 2003
- [Goldschmidt26] V.M. Goldschmidt, *Skifter Norske Videnskaps- Akad. Oslo, I. Mat.-Naturv. Kl., No. 8* (1926)
- [Goodenough70] J.B. Goodenough, *Proc. Tenth. Intern. Conf. on the Physics of Semicond.*, Atomic Energy Comm., Oak Ridge, (1970) 304
- [Hassan05] S.R. Hassan, A. Georges and H.R.Krishnamurthy, *Sound Velocity at the Mott Transition: Application to Organic Conductors and  $V_2O_3$* , Physical Review Letters, 94 (2005), 036402
- [Heinrich05] A. Heinrich, A.L. Hörner, A. Wixforth and B. Stritzker, *Pulsed Laser Deposition of  $La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$  thin films on  $LiNbO_3$* , submitted, 2005
- [Hinkov01] V. Hinkov, *Velocity of SAWs on  $LiNbO_3$ : anisotropy, temperature and composition dependence*, in: Properties of Lithium Niobate, EMIS Datareviews Series No. 28, 2001

- [Hörner01] A.L. Hörner, *Mechanische Hochfrequenzanregungen nanomechanischer Resonatoren*, Ludwigs-Maximilians-Universität München, Diplomarbeit, 2001
- [Ilisavskii01] Y. Ilisavskii, et. al., *Anomalous Acoustoelectric Effect in  $La_{0.67}Ca_{0.3}MnO_3$  Films*, Physical Review Letters, 87, 14 (2001), 146602-1
- [Ingebrigtsen70] K.A. Ingebrigtsen, *Linear and Nonlinear Attenuation of Acoustic Surface Waves in a Piezoelectric Coated with a Semiconducting Film*, Journal of Applied Physics, 41, 2 (1970), 454
- [Jonker50] G.H. Jonker and J.H. Van Santen, *Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*, Physica 16, 3 (1950), 337
- [Kaack02] M. Kaack, *Elastische Eigenschaften von NiTi-Formgedächtnis-Legierungen*, Ruhr-Universität Bochum, Dissertation, 2002
- [Klimm97] S. Klimm, *Magnetotransportmessungen zur Untersuchung der elektronischen Struktur von  $V_2O_3$  und  $MnO_2$* , Universität Augsburg, Dissertation, 1997
- [Kutschera03] H.-J. Kutschera, *Lineare und nichtlineare akustophotoelektrische Wechselwirkung*, Ludwigs-Maximilians-Universität München, Dissertation, 2003
- [Kuwamoto80] H. Kuwamoto, J.M. Honig, J. Appel, *Electrical properties of the  $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$  system*, Physical Review, 22, 6 (1980), 2626
- [Martin94] S.J. Martin, G.C. Frye, S.D. Senturia, *Dynamics and Response of Polymer-Coated Surface Acoustic Wave Devices: Effect of Viscoelastic Properties and Film Resonance*, Analytical Chemistry, 66, 14 (1994), 2201
- [Mason70] W.P. Mason and R.N. Thurston, *Physical Acoustics*, Academic Press, VI, 1970
- [Matthews77] H. Matthews, *Surface Wave Filters*, Wiley-Interscience publication, 1977
- [McWhan70] D.B. McWhan and J.P. Remeika, *Metal-Insulator Transition in  $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$* , Physical Review B, 2, 9 (1970), 3734

- [McWhan73] D.B. McWhan, A. Menth, J.P. Remeika, W.F. Brinkman and T.M. Rice, *Metal-Insulator Transitions in Pure and Doped  $V_2O_3$* , Physical Review B 7, 5 (1973), 1920
- [Mertinat03] M. Mertinat, *Temperaturabhängige Strukturuntersuchungen an  $FeCr_2S_4$ ,  $V_2O_3$  und  $VO_2$  im Transmissionselektronenmikroskop*, Universität Augsburg, Dissertation, 2003
- [Müller04] A.C. Müller, *Sensorische Anwendungen mit akustischen Oberflächenwellen*, Ludwigs-Maximilians-Universität München, Dissertation, 2004
- [Müller05] C. Müller, A.A. Nateprov, G. Obermeier, M. Klemm, R. Tidecks, A. Wixforth, and S. Horn, *Surface acoustic wave investigations of the metal-to-insulator transition of  $V_2O_3$  thin films on lithium niobate*, Journal of Applied Physics, 98 (2005), 84111
- [Nateprov05] mündliche Mitteilung von A. Nateprov, Disertation wird demnächst veröffentlicht
- [Neumeier95] J.J. Neumeier, M.F. Hundley, J.D. Thompson and R.H. Heffner, *Substantial pressure effects on the electrical resistivity and ferromagnetic transition temperature of  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$* , Physical Review B, 52, 10 (1995), R7006
- [Nichols81] D.N. Nichols, R.J. Sladek, and H.R. Harrison, *Elastic constants of  $V_2O_3$  between 300 and 640 K: Anomalies near the high temperature electrical transition*, Physical Review B, 24, 6 (1981), 3025
- [Oliner73] A.A. Oliner, *Acoustic Surface Waves*, Springer Verlag, 1973
- [Parmenter53] R.H. Parmenter, *The Acousto-Electric Effect*, Physical Review, 89, 5 (1953), 990
- [Pfalzer05] P. Pfalzer, G. Obermeier, M. Klemm, and S. Horn, *Structural precursor to the metal-insulator transition in  $V_2O_3$* , cond-mat/0508221 (2005)
- [Rayleigh85] L.J.W.S. Rayleigh, *On waves propagated along the plane surface of an elastic solid*, Proceedings of the London Mathematical Society, 17, 4 (1885)
- [Reindl93] L. Reindl and W. Ruile, *Programmable reflectors for SAW-IDTags*, Proceedings of the IEEE Ultrasonic Symposium, 125 (1993)



- [Rocke97] C.H. Rocke, *Dynamische Modulation der Lumineszenz von Quantentopfstrukturen durch akustische Oberflächenwellen*, Ludwigs-Maximilians-Universität München, Dissertation, 1997
- [RohdeZVC] Rohde & Schwarz, *Betriebshandbuch Vektorieller Netzwerkanalysator ZVC*, 1127.8700.11-01-
- [Rotter96] M. Rotter *Akustoelektrische und akustooptische Untersuchungen an GaAs/LiNbO<sub>3</sub>-Hybridsystemen*, Ludwigs-Maximilians Universität München, Diplomarbeit, 1996
- [Rotter99] M. Rotter, *Wechselwirkungen zwischen Oberflächenwellen und zweidimensionalen Elektronensystemen in LiNbO<sub>3</sub>/GaAs-Schichtstrukturen*, Ludwigs-Maximilians-Universität München, Dissertation, 1999
- [Scheer96] W. Scheer, *Druckmessung mit OFW Sensoren*, TU Wien, Diplomarbeit, 1996
- [Schiffer95] P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao and S.-W. Cheong, *Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagramm of La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>*, Physical Review Letters 75, 18 (1995), 3336
- [Schneider99] M.F. Schneider, D. Marsh, W. Jahn, B. Kloesgen, and T. Heimburg, *Network formation of lipid membranes: Triggering structural transitions by chain melting*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 96, 25 (1999), 14312
- [Smith71] R.T. Smith, F.S. Welsh, *Temperature dependence of the Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Constants of Lithium Tantalate and Lithium Niobate*, 42, 6 (1971), 2219
- [Stöcker94] H. Stöcker, *Taschenbuch der Physik*, Verlag Harri Deutsch, 1994
- [Streibl00] M. Streibl, *Statische und dynamische Potentialgitter auf Halbleiterheterostrukturen für optoelektronische Anwendungen*, Ludwigs-Maximilians-Universität München, Dissertation, 2000
- [Strobl05] C.J. Strobl, *Mikro- und Nanofluidik auf piezoelektrischen Substraten*, Ludwigs-Maximilians-Universität München, Dissertation, 2005
- [Taylor01] D. Taylor; updated by D. Craig, *Thermal expansion coefficients of LiNbO<sub>3</sub>*, in: Properties of Lithium Niobate, EMIS Datareviews Series No. 28, 2001

- [Thomas94] G.A. Thomas et. al., *Observation of the Gap and Kinetic Energy in a Correlated Insulator*, 73, 11 (1994), 1529
- [Tomeno01] I. Tomeno and S. Matsumura,; updated by C. Florea, *Stiffness and Compliance of  $\text{LiNbO}_3$* , in: Properties of Lithium Niobate, EMIS Datareviews Series No. 28, 2001
- [Wagner02] J. Wagner, *Induktiv gekoppelte Oberflächenwellen-Oszillatoren zum Nachweis von organischen Lösungsmitteln in Umgebungsluft*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Dissertation, 2002
- [Walter04] T. Walter, *Struktur und Magnetotransport laserdeponierter Lanthanmanganat Dünnschichtsysteme*, Technische Universität Dresden, Dissertation, 2003
- [Weinreich57] G. Weinreich and H.G. White, *Observation of the Acoustoelectric Effect*, Physical Review, 106, (1957), 1104
- [Weissmann96] G. Weissmann, *Herstellung und Charakterisierung von  $\text{V}_2\text{O}_3$ -Schichten auf Saphir und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Pufferschichten*, Universität Augsburg, Diplomarbeit, 1996
- [White65] R.M. White and F.W. Voltmer, *Direct Piezoelectric coupling to surface elastic waves*, Applied Physics Letters, 7, 12 (1965), 314
- [Wixforth87] A. Wixforth, *Wechselwirkung akustischer Oberflächenwellen mit einem zweidimensionalen Elektronensystem*, Universität Hamburg, Dissertation, 1987
- [Wörz03] B. Wörz *Wachstum biaxial texturierter NiO-Schichten auf chemisch behandelten Ni-5% W-RABiTS und gepulste Laserdeposition epitaktischer Schichten für die Herstellung supraleitender Bänder*, Universität Augsburg, Dissertation, 2003
- [Wollan55] E.O. Wollan and W.C. Koehler, *Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds  $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$* , Physical Review 100, 2 (1955), 545
- [Wong89] K.K. Wong, *Properties of Lithium Niobate*, EMIS Datareviews Series No. 28, 1989
- [Zener51] C. Zener, *Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure*, Physical Review, 82, 3 (1951), 403

- [Zhu00] C. Zhu and R. Zheng, *Elastic-moduli and ultrasonic-attenuation anomalies near antiferromagnetic phase transitions in  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$* , Journal of Applied Physics, 87, 7 (2000), 3579



# Danksagungen

*Erkläre es mir, und ich werde es vergessen. Zeige es mir, und ich werde mich erinnern. Lass es mich selber tun, und ich werde es verstehen.*

Konfuzius (551 - 479 v. Chr.)

Ich möchte mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, mein besonderer Dank gilt:

- Prof. Dr. Achim Wixforth. Danke Achim für die Möglichkeit dieses interessante Thema an Deinem Lehrstuhl zu bearbeiten und die vielen Ideen die immer wieder eine Schritt weiterführten.
- Prof. Dr. Siegfried Horn für Begutachtung der Arbeit und für die Diskussionsbereitschaft zu den Ergebnissen an  $V_2O_3$ .
- Prof. Dr. Reinhard Tidecks für die Diskussionen über  $V_2O_3$ .
- Andreas Spörhase, der mich in die Geheimnisse der Uni, des Lehrstuhls, der Vakuumtechnik und vieles andere eingeführt hat und der für alle großen und kleinen Probleme immer ein offenes Ohr hatte.
- Thomas Frommelt, der mit mir ein Büro geteilt hat und nicht nur zu Diskussionen über Physik immer bereit war. Auch für die Herstellung der Filmmasken möchte ich mich bei ihm bedanken.
- Andreas Heinrich für die Herstellung der  $LaCaMnO_3$ -Filme, den Diskussionen über  $LaCaMnO_3$  und die Durchsicht der Arbeit.
- Alexei Nateprov für die Herstellung von  $V_2O_3$ -Schichten und Günther Obermeier für die Hilfe bei der Suche nach Literatur dazu.
- Jens Ebbecke und Matthias Schneider für ihr offenes Ohr bei meinen Fragen, die Diskussionen zu meiner Arbeit und deren Durchsicht.
- Alexander Hupfer und Sidonie Lieber für alle Dinge die das Leben im Labor erleichtern.

- Meinen Eltern, die mir das Studium und damit auch diese Arbeit erst ermöglicht haben.
- Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei meiner Frau Kathrin. Vor allem dafür, dass Du mich dazu gebracht hast zwischendurch die „Physikbrille“ immer mal wieder abzusetzen und die Welt mit anderen Augen zu sehen.